

Série A, No 310

No d'Ordre :

334

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

par

WILLY HESS

Ingénieur diplômé de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

**1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DE L'URANIUM**

**2^{me} THÈSE — TEMPÉRATURE ET CHALEUR DE
SUBLIMATION DU CARBONE**

Soutenues le 22 FEVR 1935 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL *Président*

HACKSPILL {
RIBAUD . . . { *Examineurs*

MULHOUSE

IMPRIMERIE MULHOUSIENNE

14, Boulevard du Maréchal Pétain

Série A, N° 310

N° d'Ordre :

334

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

par

WILLY HESS

Ingénieur diplômé de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DE L'URANIUM

2^{me} THÈSE — TEMPÉRATURE ET CHALEUR DE
SUBLIMATION DU CARBONE

Soutenues le 1935 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL . . . *Président*

HACKSPILL
RIBAUD . . . } *Examineurs*

MULHOUSE

IMPRIMERIE MULHOUSIENNE
14, Boulevard du Maréchal Pétain

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



MM.
Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.
 Emile PICARD.
 Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.
 GOURSAT.
 WALLERANT.
 GUILLET.
 PECHARD.
 FREUNDLER.

AUGER.
 BLAISE.
 DANGEARD.
 JANET.
 LESPIEAU.
 MARCHIS.
 MOUTON.

PROFESSEURS :

G. BERTRAND . . . T Chimie biologique.
 M. CAULLERY . . . T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 G. URBAIN . . . T Chimie générale.
 Emile BOREL . . . T Calcul des probabilités et Physique mathém.
 Jean PERRIN . . . T Chimie Physique.
 H. ABRAHAM . . . T Physique.
 E. CARTAN . . . T Géométrie supérieure.
 M. MOLLIARD . . . T Physiologie végétale.
 L. LAPICQUE . . . T Physiologie générale.
 E. VESSIOT . . . T Mécanique analytique et Mécanique Céleste.
 A. COTTON . . . T Recherches Physique.
 J. DRACH . . . T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
 Charles FABRY . . T Enseignement de Physique.
 Charles PÉREZ . . T Zoologie.
 Léon BERTRAND . T Géologie structurale et géologie appliquée.
 P. PORTIER . . . T Physiologie comparée.
 E. RABAUD . . . T Biologie expérimentale.
 M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
 Paul MONTEL . . . T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
 P. WINTREBERT . T Anatomie et histologie comparées.
 L. BLARINGHEM . T Botanique.
 O. DUBOSCQ . . . T Biologie maritime.
 G. JULIA T Application de l'analyse à la Géométrie.
 C. MAUGUIN . . . T Minéralogie.
 A. MICHEL-LÉVY . . Pétrographie.
 H. BÉNARD . . . T Mécanique expérimentale des fluides.
 A. DENJOY . . . T Calcul différentiel et calcul intégral.
 L. LUTAUD . . . T Géographie physique et géologie dynamique.
 Eugène BLOCH . . T Physique théorique et physique céleste.

G. BRUHAT Physique.
 E. DARMOIS . . . Physique.
 A. DEBIERNE . . . T Radioactivité.
 A. DUFOUR T Physique (P. C. B.).
 L. DUNOYER Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND T Botanique (P. C. B.).
 M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
 L. JOLEAUD Paléontologie.
 ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
 F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 Henri VILLAT . . . T Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB T Géologie.
 P. PASCAL T Chimie minérale.
 M. FRÉCHET . . . T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
 E. ESCLAGNON . . T Astronomie.
 Mme RAMART-LUCAS T Chimie organique.
 H. BÉGHIN T Mécanique physique et expérimentale.
 FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
 PAUTHENIER . . . Physique (P. C. B.).
 De BROGLIE T Théories physiques.
 CHRÉTIEN Optique appliquée.
 P. JOB Chimie générale.
 LABROUSTE Physique du Globe.
 PRENANT Zoologie.
 VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
 BOHN Zoologie (P. C. B.).
 COMBES Botanique.
 GARNIER Calcul différentiel.
 PÈRES Mécanique des fluides.
 HACKSPILL Chimie (P. C. B.).
 LAUGIER Physiologie générale.
 TOUSSAINT Technique Aéronautique.
 M. CURIE Physique (P. C. B.).
 G. RIBAUD T Hautes températures.
 CHAZY T Mécanique rationnelle.
 GAULT Chimie (P. C. B.).
 CROZE Physique.
 DUPONT T Théories chimiques.
 LANQUINE Géologie.
 VALIRON Mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire . . D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur R. FLATT.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon maître ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner, et pour la bienveillance avec laquelle il m'a guidé dans mon travail.

Je tiens à remercier également mes anciens professeurs, particulièrement M. Battegay, Directeur de l'école, du profit que j'ai retiré de leur précieux enseignement.

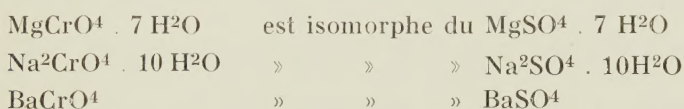


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552811_0001

SUR L'EXISTENCE DU SULFURE D'URANIUM BIVALENT

Les éléments de la sixième colonne du système périodique forment deux groupes très distincts : celui des métalloïdes oxygène, soufre, sélénium, tellure, et le groupe des métaux chrome, molybdène, tungstène, uranium. L'analogie entre ces deux groupes n'est pas grande: elle se manifeste seulement pour quelques composés dans lesquels ces éléments possèdent la valence 6, et se limite à l'isomorphisme de quelques sels; citons à cette occasion les exemples suivants:



Les éléments chrome, molybdène, tungstène, uranium sont caractérisés par leur propriété de donner plusieurs séries de sels.

Dans le tableau (N° 1) ci-dessous nous indiquons les valences qui, d'après la littérature, ont été observées dans les composés de ces quatre éléments.

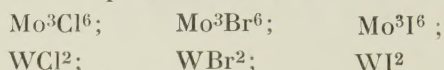
Valence	2	3	4	5	6
Cr	+	+	—	+	+
Mo	+	+	+	+	+
W	+	+	+	+	+
U	+	+	+	+	+

Tableau N° 1

Les composés, dans lesquels le chrome figure avec les valences 2, 3 et 6 sont très bien connus. Tout récemment Klemm et Werth (1)

ont pu montrer l'existence du chrome pentavalent dans certains perchromates.

Les valences 3, 4, 5 et 6 pour les éléments molybdène et tungstène sont bien établies; par contre il n'existe que quelques rares travaux relatifs aux dérivés, dans lesquels ces deux métaux sont bivalents, travaux qui n'ont d'ailleurs conduit qu'à des résultats peu concluants. Les produits décrits sont les suivants (2) :



Une révision de ces travaux expérimentaux serait très désirable.

On ne trouve dans la littérature aucune indication sur l'existence d'halogénures d'uranium correspondant aux sels de Mo^{II} et W^{II} mentionnés ci-dessus *). Par contre, Alibegoff (3) prétend avoir obtenu le sulfure d'uranium bivalent US par réduction du sulfure d'uranium U_2S_3 au moyen de l'hydrogène. Ce sulfure d'uranium bivalent pourrait servir à la préparation d'autres dérivés de U^{II} , par exemple des halogénures, en le traitant par les acides halogènehydriques. L'étude d'Alibegoff comprend les expériences suivantes:

Le sulfure d'uranium tétravalent US_2 , obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'uranium tétravalent UCl_4 , a été réduit à chaud par de l'hydrogène. Le dosage de l'hydrogène sulfuré libéré lui a montré que plus que le quart du soufre contenu dans le sulfure d'uranium US_2 était dégagé, et il en a tiré la conclusion que l'uranium peut exister à une valence inférieure à 3.

Dans une série d'essais, Alibegoff a soumis à la réduction par l'hydrogène le sulfure d'uranium trivalent U_2S_3 , obtenu par décomposition de UBr_3 par l'hydrogène sulfuré. Ces essais de réduction ont de nouveau conduit à la formation d'hydrogène sulfuré et le produit résiduaire était moins riche en soufre que la matière première. La durée des réductions était de 30 à 70 heures.

Les analyses publiées par Alibegoff ne répondent que très approximativement à la formule US , comme le montre le tableau (N° 2) ci-dessous.

*) C'est à la suite d'une erreur d'impression dans une publication de Giolitti et Agamennone (4) qu'on trouve dans la littérature encyclopédique la description du fluorure d'uranium $\text{UF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En réalité les auteurs ont obtenu et décrit le fluorure basique d'uranium tétravalent $\text{UOF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).

Substance employée	% S trouvé	% U trouvé
0,2302 gr.	12,62	—
0,3520 gr.	—	87,92
0,3288 gr.	10,67	—
0,1926 gr.	—	87,83
0,3610 gr.	9,44	—
0,2503 gr.	—	87,3

Tableau No 2

Composition théorique de US: 11,84% S; 88,16% U.

Nous nous sommes donc proposé de vérifier les résultats d'Alibegoff pour établir d'une façon certaine s'il existe des composés dans lesquels l'uranium se trouve à la valence 2.

A. Préparation du chlorure d'uranium tétravalent UCl^4 .

Le chlorure d'uranium tétravalent UCl^4 est préparé suivant le procédé décrit par Péligot (6) en chauffant un mélange d'oxyde d'uranium U^3O^8 et de charbon dans un courant de chlore sec. L'oxyde d'uranium U^3O^8 est obtenu par forte calcination du nitrate d'uranyle.

Une prise de 3 à 5 gr. d'oxyde U^3O^8 , intimement mélangée avec 5 à 6 fois son poids de charbon de sucre, est introduite sur une nacelle de porcelaine dans un tube en verre potassique se trouvant dans un four à combustion. Le chlore est préparé dans un appareil de Kipp par l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de chaux. Il est séché par passage dans deux flacons laveurs à acide sulfurique concentré, suivis d'une tour à chlorure de calcium et de deux tubes en U remplis d'anhydride phosphorique P^2O^5 .

La nacelle est placée dans le tube à combustion à une distance d'environ 30 cm de l'entrée du chlore. L'excès de chlore échappe par une conduite en verre.

Cet appareil permet d'opérer en absence de toute trace d'eau.

On commence par déplacer l'air pendant environ dix minutes par un courant rapide de chlore, en même temps qu'on chauffe le tube à combustion à une température voisine de 100° pour éliminer l'humidité. Puis on continue à chauffer la nacelle, en laissant refroidir les autres parties du tube et en diminuant considérablement l'intensité du courant de chlore. On pousse ainsi le chauffage jusqu'au rouge sombre. A cette température il y a réaction et on constate la sublimation d'un produit, se déposant immédiatement après l'endroit chauffé du tube. Il forme de fines aiguilles vertes: c'est le chlorure d'uranium tétravalent UCl_4 . Après 2 à 3 heures, la totalité de l'oxyde d'uranium U_3O_8 est transformée.

Si l'élimination de l'air, au commencement de la préparation, n'était pas totale, il se dépose avec le chlorure d'uranium UCl_4 , dans les régions plus froides du tube, un produit grisâtre que l'on sépare facilement du UCl_4 par un léger chauffage, sa volatilité étant beaucoup plus grande que celle du chlorure d'uranium. Après refroidissement dans un courant lent de chlore, on chasse ce dernier par un courant rapide de gaz carbonique desséché dans un dispositif de séchage analogue à celui employé pour le chlore.

B. Préparation du sulfure d'uranium tétravalent US^2 .

Sans sortir le chlorure d'uranium UCl_4 du tube à combustion, on le fait réagir avec l'hydrogène sulfuré qu'on prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de sodium cristallisé. On fait d'abord passer l'hydrogène sulfuré à froid pendant 12 à 14 heures, puis on chauffe légèrement le dépôt de chlorure d'uranium en ayant soin de ne pas atteindre la température à laquelle il commence à sublimer. On observe un dégagement d'acide chlorhydrique très intense, mais qui diminue peu à peu. Après un chauffage de 3 à 4 heures, le dégagement d'acide chlorhydrique est presque nul. On termine alors par un chauffage d'une heure au rouge sombre pour éliminer le chlorure d'uranium non transformé. Le tube une fois refroidi, on sort la nacelle contenant l'excès de charbon de sucre. Par légère pression sur la couche du sulfure d'uranium US^2 adhérent aux parois du tube à combustion,

on arrive à la décoller et à extraire le produit du tube. Le produit est conservé sous une atmosphère de gaz carbonique sec.

En opérant suffisamment vite, il n'y a aucun danger d'altération de la substance.

REMARQUE. — L'hydrogène sulfuré employé a été préparé par action de l'acide chlorhydrique sur du sulfure de sodium cristallisé, car le sulfure de fer est inemployable pour la raison qu'il contient toujours de grandes quantités de fer métallique. Ce fer métallique avec l'acide donnerait de l'hydrogène qui pourrait provoquer une réduction partielle du sulfure d'uranium tétravalent US^2 .

En outre, il est à recommander de faire passer l'hydrogène sulfuré, comme il est indiqué plus haut, pendant 12 à 14 heures à froid. Si l'on ne prend pas cette précaution, le produit est très souvent pyrophorique et s'enflamme au moment de l'extraire du tube.

Il est également avantageux de se servir de deux robinets à trois voies, permettant, par une simple manipulation des robinets, d'établir la communication du tube à combustion avec n'importe lequel des trois générateurs à gaz (chlore, gaz carbonique, hydrogène sulfuré) sans ouvrir les joints en caoutchouc. On évite ainsi le danger d'accès d'air dans l'appareil.

a) **Propriétés du sulfure d'uranium tétravalent.**

Le sulfure d'uranium US^2 obtenu se présente sous forme de poudre noire à reflets gris, se dissolvant facilement dans l'acide nitrique dilué, mais très lentement dans l'acide chlorhydrique dilué. A l'air on remarque toujours une légère odeur d'hydrogène sulfuré qui provient de la décomposition par l'humidité. Calciné à l'air, il se transforme quantitativement en oxyde U^3O^8 .

b) **Analyse du sulfure d'uranium tétravalent.**

MODE OPÉRATOIRE: Une quantité de 200 à 300 mgr. de sulfure d'uranium US^2 rapidement pesée, est versée dans une solution alcaline d'hypobromite de sodium. Après agitation et repos de 1 à 2 heures, on acidifie et on chauffe au bain-marie pour chasser l'excès de brome mis en liberté par l'acide. Si la matière ne se dissout pas entièrement dans l'acide, l'oxydation du sulfure n'est pas complète; on ajoute de l'eau de brome et chauffe au

bain-marie jusqu'à dissolution complète. L'anion sulfate formé est précipité à l'état de sulfate de baryum qu'on dose. La solution, contenant tout l'uranium, est débarrassée de l'excès de chlorure de baryum par addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué. Après filtration, la solution est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse pour éliminer les anions chlorure et bromure. On reprend par 30 à 40 cm³ d'eau, et la solution sulfurique ainsi obtenue est réduite par passage par le réducteur de Jones rempli de cadmium métallique.

On titre par du permanganate 1/10 - normal

Résultats:

US ² employé	BaSO ⁴	cm ³ KMnO ⁴ n/10	% S	% U
0,3588 gr.	0,5410 gr.	23,77	20,71	78,90
0,5157 gr.	0,7717 gr.	33,90	20,55	78,28
Composition théorique:			21,18	78,82

C. Réduction du sulfure d'uranium tétravalent.

D'après les indications d'Alibegoff, la réduction du sulfure d'uranium US² par l'hydrogène est très lente et dure 30 à 70 heures.

Nous avons établi par des essais d'orientation que la quantité d'hydrogène qui doit passer en 24 heures par l'appareil de réduction est d'environ 150 à 200 litres. Si cet hydrogène ne contient que 0,01% d'oxygène ou de vapeur d'eau, il en renfermerait déjà une quantité suffisante pour transformer quelques décigrammes de sulfure d'uranium US² en oxyde UO². Il est donc absolument indispensable d'éliminer toute trace d'oxygène et de vapeur d'eau.

a) Préparation de l'hydrogène pur.

L'hydrogène est obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc dans un appareil de Kipp. Pour compenser les pertes de charge, la surpression de l'hydrogène dans le générateur doit atteindre environ 100 mm de mercure. On y arrive en surmontant le Kipp d'un tube de verre d'environ 1,50 m de longueur portant un entonnoir en verre rempli d'acide chlorhydrique (voir l'appareil de Kipp dans la figure 2).

Le gaz passe d'abord par un flacon laveur contenant de la soude pour retenir les traces d'acide chlorhydrique entraîné; puis il traverse un tube à combustion contenant une spirale de

cuivre chauffée au rouge. Les faibles quantités d'oxygène sont ainsi transformées en eau.

Pour l'élimination complète des dernières traces d'oxygène, nous avons construit le dispositif suivant (Fig. 1):

Un flacon Woulfe à 3 tubulures renferme des tournures de zinc et une solution du leuco-dérivé du carmin d'indigo à 5%. Cette solution, en contact avec le zinc, est jaune, mais elle se colore en bleu très foncé avec les moindres traces d'oxygène qui sont ainsi absorbées. La solution jaune circule dans le sens de la flèche quand le gaz entre par le tube latéral C et sort par le tube A. Le robinet R permet le réglage de la circulation.

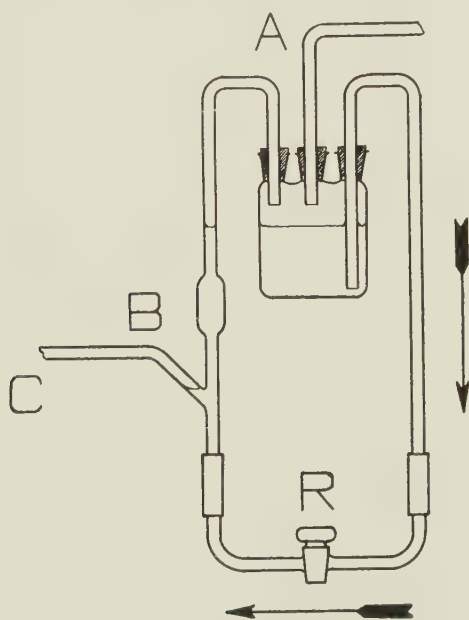


Figure 1.

Cet appareil peut servir, en même temps comme appareil d'absorption d'oxygène que comme dispositif pour déceler des traces d'oxygène. Dans le premier cas, il est bon de laisser circuler le liquide absorbant avec une vitesse relativement grande afin de renouveler constamment la solution du leuco-dérivé.

Pour montrer l'existence de traces d'oxygène dans le gaz entrant, il suffit de fermer le robinet R et d'observer si le liquide jaune dans la boule B se colore en bleu après quelque temps.

L'hydrogène sortant de cet absorbeur est séché dans un flacon laveur à verre aggloméré, contenant de l'acide sulfurique

concentré, puis dans une série de quatre tubes en U remplis d'anhidride phosphorique P_2O_5 . Nous avons contrôlé l'efficacité de ce système de séchage en pesant le quatrième tube en U avant et après les opérations. Son poids restait toujours constant, preuve que le gaz sortant du troisième tube en U était absolument sec.

L'hydrogène qui, suivant le procédé décrit ci-dessus, a d'abord été débarrassé de l'oxygène, puis de la vapeur d'eau, a été conduit dans le tube à combustion, dans lequel se trouvait le sulfure d'uranium tétravalent US^2 à réduire.

Nos premières expériences ont conduit aux résultats suivants :

1. Quand on chauffe le sulfure d'uranium US^2 dans l'hydrogène ainsi purifié, on observe au début un dégagement rapide d'hydrogène sulfuré. Nous avons absorbé cet hydrogène sulfuré dans une solution de chlorure cuivrique pour pouvoir doser le soufre précipité à l'état de sulfure de cuivre CuS .

A cet effet, nous avons oxydé le sulfure de cuivre en sulfate au moyen de l'hypobromite de sodium et précipité le sulfate de baryum en solution légèrement chlorhydrique.

Nous avons constaté que la quantité de soufre dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré dépassait le quart du soufre contenu dans la prise de sulfure d'uranium US^2 employé. A ce point de vue, les résultats d'Alibegoff ont été confirmés.

2. Nous avons cependant observé que, après la première phase de dégagement rapide d'hydrogène sulfuré, la réaction se ralentit considérablement, et même après de nombreuses heures, on constate, au moyen d'une solution de chlorure cuivrique, encore la présence de traces d'hydrogène sulfuré dans le gaz sortant.

3. Il a été observé que le produit de la réaction est pyrophorique. Pour pouvoir en faire l'analyse, il fallait créer un dispositif permettant de sortir la substance du tube sans l'exposer à l'air. Dans le tube à combustion on introduit avant l'opération, avec la nacelle contenant le sulfure d'uranium US^2 , un pèse-filtre découvert, qu'on place entre l'entrée de l'hydrogène et la nacelle. La réaction terminée, on ouvre le tube à combustion du côté de la sortie des gaz, sans arrêter le courant d'hydrogène. On introduit dans le tube le couvercle du pèse-filtre fixé sur une baguette, pousse avec le couvercle la nacelle dans le pèse-filtre et le ferme. Le pèse-filtre est alors sorti du tube et pesé ; pour la détermination

du poids de la substance il faut tenir compte du fait que le pèse-filtre renferme une atmosphère d'hydrogène.

4. Dans les expériences qui ont duré très longtemps, nous avons obtenu une masse de couleur brun clair dont le poids correspondait au poids qu'on prévoyait pour le corps US .

D'autre part la teneur en uranium correspondait à celle du sulfure d'uranium US (Tableau N° 3). Les conclusions d'Alibegoff semblaient donc être confirmées.

U S^2 employé	Poids du résidu		Teneur en uranium	
	trouvé	calculé pour US	% trouvé	% calculé p. US
0,3610 gr.	0,3182 gr.	0,3228 gr.	87,40	88,16

Tableau N° 3

5. Nous avons eu la surprise de constater que ces produits ne contenaient que de très faibles quantités de soufre, bien moins que la théorie prévoit pour le sulfure d'uranium bivalent US . Il a été constaté par la suite, que les résidus étaient formés essentiellement par l'oxyde d'uranium tétravalent UO_2 .

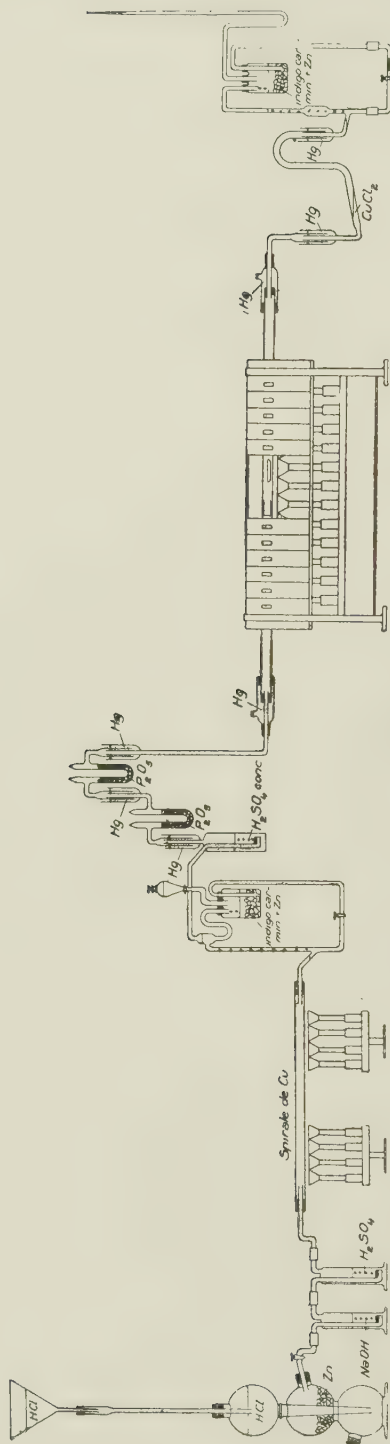
6. La formation d'un oxyde d'uranium à partir du sulfure US^2 ne peut être expliquée qu'en admettant que l'hydrogène, ayant servi à l'opération, renfermait soit de l'oxygène, soit de la vapeur d'eau.

Il nous a été possible de déceler en effet des traces d'oxygène dans l'hydrogène purifié, en plaçant un appareil indicateur d'oxygène semblable à celui déjà décrit, après le tube à combustion.

Pendant le passage de l'hydrogène, les robinets R des deux indicateurs étaient fermés; nous avons alors observé que la solution dans la boule B du deuxième appareil bleuissait plus rapidement que la solution se trouvant dans la boule du premier. Il fallut donc conclure que l'oxygène s'introduisait dans l'hydrogène par les parties de l'appareil qui se trouvaient entre les deux indicateurs d'oxygène. Seule une diffusion d'oxygène à travers les pièces en caoutchouc pouvait en être la cause.

b) Appareil définitif.

Après avoir constaté que l'oxygène diffuse en quantité appréciable à travers le caoutchouc, nous avons construit un nouvel appareil en utilisant des joints de mercure.



L'ensemble de l'appareil est représenté dans la figure 2.

L'hydrogène, préparé dans un appareil de Kipp par action de l'acide chlorhydrique sur du zinc, est lavé par barbotage dans deux flacons laveurs munis de plaques en verre aggloméré, contenant le premier de la soude, et le deuxième de l'acide sulfurique concentré. Il est débarrassé de la plus grande partie d'oxygène par passage sur une spirale de cuivre, d'une longueur d'environ 60 cm, chauffée au rouge; le gaz entre ensuite dans un absorbeur à base du leuco-dérivé du carmin d'indigo d'où il sort intégralement dépourvu des dernières traces d'oxygène. (L'absorbeur d'une construction spéciale, sera décrit ci-dessous.) L'hydrogène exempt d'oxygène, contenant encore de la vapeur d'eau, est séché par un premier passage dans de l'acide sulfurique concentré, et puis par une série de deux tubes en U garnis d'anhydride phosphorique. La communication du récipient contenant l'acide sulfurique avec le premier tube en U, ainsi que celle entre les tubes en U, sont réalisées au moyen de joints de mercure. (Voir les détails dans la figure 2). A la sortie du deuxième tube à pentoxyde de phosphore, l'hydrogène sec est conduit par intermédiaire d'un nouveau joint de mercure dans l'appareil de réduction proprement dit. Celui-ci est constitué par un tube en verre potassique, se trouvant dans un four à combustion. Il est fermé par des bouchons en caoutchouc qui sont eux-mêmes protégés par du mercure (voir figure 2). Le gaz sortant du tube à combustion vient barbotter dans un flacon laveur contenant du chlorure de cuivre CuCl_2 et puis dans un indicateur d'oxygène de la même construction que celui déjà mentionné dans la première partie de ce travail (voir page 13).

CONSTRUCTION DE L'ABSORBEUR D'OXYGÈNE.

L'absorbeur qui a servi à nos premiers essais décrits plus haut a été modifié de la façon suivante:

Le gaz est séparé de la solution absorbante dans le renflement B et non dans le flacon Woulfe. La solution absorbante, séparée du gaz, se déverse dans le flacon Woulfe par l'intermédiaire du syphon S. Le liquide restant en S isole donc parfaitement l'hydrogène pur de l'atmosphère impure dans le flacon Woulfe qui est fermé par des bouchons en caoutchouc. L'hydrogène purifié passe ensuite dans l'acide sulfurique d'un flacon laveur L qui fait corps avec l'absorbeur (voir figure 3).

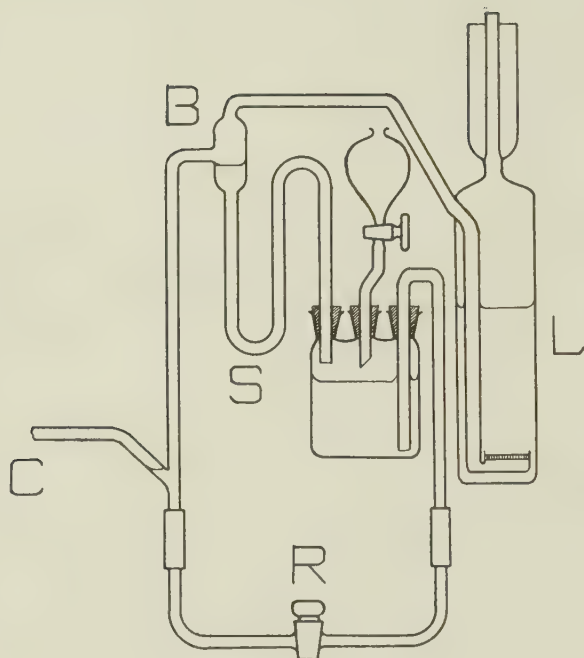


Figure 3.

DÉMONSTRATION DE LA DIFFUSION DE L'OXYGÈNE PAR LES BOUCHONS EN CAOUTCHOUC.

L'expérience est faite dans l'appareil tel que la figure 2 le montre:

On chasse l'air pendant 4 à 5 heures par un courant rapide d'hydrogène, les vases autour des bouchons en caoutchouc du tube à combustion étant remplis par du mercure. En fermant le robinet R du deuxième absorbeur d'oxygène (se trouvant dans la figure 2 à droite du tube à combustion), on oblige le gaz à passer par la même solution du leuco-dérivé du carmin d'indigo.

Après un passage du gaz pendant deux heures, on ne remarque aucun bleuissement de la solution dans la boule B de l'indicateur. On doit donc conclure à l'absence totale d'oxygène dans l'hydrogène.

On sort alors le mercure protégeant les bouchons en caoutchouc du tube à combustion, de façon à permettre leur contact avec l'air ambiant: après 5 à 10 minutes, on constate déjà un bleuissement très net de la solution jaune du leuco-dérivé dans cette boule; il y a par conséquent eu diffusion d'oxygène dans l'appareil à travers les pièces en caoutchouc.

c) Essais de réduction.

On commence par chasser l'air par un courant rapide d'hydrogène durant environ deux heures et jusqu'au moment où le premier absorbeur mis en marche n'indique plus que des traces d'oxygène; entretemps on commence à chauffer la spirale de cuivre. Après cela, on introduit dans le tube à combustion, par l'extrémité opposée à l'arrivée des gaz, un pèse-filtre découvert, d'une longueur de 10 cm et puis le sulfure d'uranium US^2 rapidement pesé et contenu dans une nacelle en porcelaine. Le tube fermé, on chasse l'air qui a pu s'introduire, par un nouveau passage d'hydrogène de deux à trois heures. Quand on constate alors que la solution jaune du leuco-dérivé dans la boule du deuxième absorbeur d'oxygène ne se colore plus en vert ou bleu, l'appareil est prêt à fonctionner :

On chauffe progressivement la nacelle avec la substance de façon à atteindre le rouge sombre au bout de 30 à 40 minutes. La réduction est très vive au commencement, et diminue peu à peu pour se stabiliser à une vitesse très faible; on peut facilement suivre cette diminution de vitesse de réaction en introduisant dans le flacon laveur (à la sortie du tube à combustion) une solution contenant une faible quantité de chlorure de cuivre. Connaissant la quantité de chlorure de cuivre introduite, on peut établir la vitesse de formation de l'hydrogène sulfuré en mesurant le temps qui est nécessaire pour décolorer la solution bleue du sel de cuivre. La réaction est plus nette quand on opère avec une solution ammoniacale du sel de cuivre. C'est par ce même procédé qu'on peut reconnaître la fin de la réaction.

Les opérations ont été faites sans interruption et ont généralement duré 27 à 30 heures. Il arrivait qu'au cours de la réduction l'acide s'épuisait dans le générateur à hydrogène; il a été remplacé aisément de la manière suivante:

On introduit dans le tube de l'appareil de Kipp un mince tube de verre qui descend jusque dans la boule inférieure de l'appareil. On aspire le liquide au moyen de la trompe, en même temps qu'on verse de l'acide frais par l'entonnoir.

La réduction terminée et le tube refroidi, on sort la nacelle comme il a été dit plus haut (voir page 14).

Le produit réduit se présentait sous forme d'une poudre noir grisâtre, légèrement plus foncée que le sulfure d'uranium

US² employé. A l'air humide il y a un faible dégagement d'hydrogène sulfuré. Il se dissout facilement dans les acides dilués, surtout à chaud.

d) Méthode d'analyse.

Le pèse-filtre, sorti du tube à combustion, est pesé. La substance réduite est versée, avec la nacelle, dans une solution d'hypobromite de sodium, en prenant la précaution d'ouvrir le récipient dans la solution pour éviter une oxydation ou même une inflammation de la substance. La marche de l'analyse est identique à celle citée plus haut.

e) Exemples.

1) L'analyse du sulfure d'uranium US² employé pour faire la réduction, a donné les résultats suivants:

	trouvé	théorie
% U	79,52	78,82
% S	20,96	21,18
Total	100,48	100,00

Poids de US² employé pour la réduction: 0,3351 gr.

Poids de la substance réduite obtenue: 0,3235 gr.

Analyse de la substance réduite.

Dosage du soufre.

Poids de BaSO ⁴	0,4034 gr.
% S trouvé	17,13

Dosage de l'uranium.

L'uranium est réduit en solution sulfurique par passage par le réducteur à cadmium, et titré avec 20,43 cm³ de KMnO⁴ n/10 (f = 1,0983).

% U trouvé	82,59
------------------	-------

Dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé.

Poids de BaSO ⁴	0,1320 gr.
Poids de S dégagé	0,0181 gr.

La quantité de soufre dans le US² employé est: 0,0702 gr.

$$\text{Donc rapport } \frac{\text{soufre dégagé}}{\text{soufre employé}} = 0,258 = \approx \frac{1}{4}$$

II) La composition centésimale du US^2 employé pour la réduction est:

$$\% U = 78,96$$

$$\% S = 21,40$$

Poids de US^2 employé pour la réduction: 0,2909 gr.

Poids de la substance réduite obtenue: 0,2770 gr.

Analyse de la substance réduite.

Dosage du soufre.

Poids de $BaSO^4$ 0,3335 gr.

$\% S$ trouvé 16,53

Dosage de l'uranium.

L'uranium, après réduction par le cadmium métallique, est titré avec 20,99 cm^3 de $KMnO^4$ n/10 ($f = 0,9191$).

$\% U$ trouvé 82,95

Dosage de l'hydrogène sulfuré dégagé.

Poids de $BaSO^4$ 0,0866 gr.

Poids de S dégagé 0,0119 gr.

La quantité de soufre dans le US^2 employé est: 0,0622 gr.

Dans le deuxième exemple cité, et dans d'autres encore, la quantité de soufre dégagé était inférieure au quart du soufre employé, parce que, pendant la réduction, il s'est déposé dans le tube à combustion du soufre élémentaire formé par suite d'une dissociation thermique de l'hydrogène sulfuré résultant de la réduction.

D'après les analyses des produits réduits, on voit qu'on n'a pas affaire à du sulfure d'uranium bivalent US qui aurait la composition centésimale suivante:

$$\% S = 11,84$$

$$\% U = 88,16$$

mais au sulfure d'uranium trivalent U^2S^3 de la composition centésimale

$$\% S = 16,80$$

$$\% U = 83,20$$

D. Conclusions.

Les essais effectués montrent que la réduction du sulfure d'uranium tétravalent US^2 par l'hydrogène ne peut donner que le sulfure d'uranium trivalent U^2S^3 . Il faut donc admettre que les substances préparées par Alibegoff étaient des sulfures d'uranium déjà partiellement oxydés. Les résultats des analyses donnés par cet auteur sont loin d'être suffisants. En effet, il indique uniquement un seul des deux résultats: soit le pourcentage en soufre, soit celui de l'uranium, ce qui nous met dans l'impossibilité de contrôler si la somme des constituants dosés est égale à 100%.

Le résultat le plus faible qu'Alibegoff indique pour le soufre est de 9,44%, ce qui fait avec la théorie (pour $US : \% S = 11,84$) un écart relatif de 19,8% en moins: ceci démontre donc d'une façon indiscutable la disparition du soufre et son remplacement par l'oxygène.

Les conclusions erronées d'Alibegoff sont à attribuer uniquement à l'entrée d'oxygène dans son appareil; s'il avait disposé d'un hydrogène pur et d'un appareil parfaitement étanche, le dégagement d'hydrogène sulfuré aurait cessé à partir du moment où tout le sulfure d'uranium US^2 était réduit en sulfure d'uranium trivalent U^2S^3 .

Contrairement aux essais d'Alibegoff, nous avons donc prouvé que la réduction par l'hydrogène du sulfure d'uranium U^2S^3 en sulfure US est impossible.

On ne connaît donc, à l'heure actuelle, aucun composé dans lequel l'uranium se trouve à la valence 2.

L'indication qu'on rencontre dans de nombreux encyclopédies et traités que l'uranium peut exister à l'état bivalent, est par conséquent à rectifier.

Annexe.

Pour illustrer l'absorption rapide et quantitative de l'oxygène par une solution du leuco-dérivé du carmin d'indigo, comparativement à celle par une solution alcaline de pyrogallol, nous avons fait une série de dosages d'oxygène dans l'air. Ces dosages ont été faits sur des prises de 100 cm^3 d'air.

Voici, dans le tableau No 4, le résumé des résultats obtenus avec une solution de carmin d'indigo (solution à 5%) réduite par des tournures de cadmium métallique: ce tableau indique

dans les trois colonnes le volume total, en cm³, de l'oxygène absorbé après chaque passage du gaz dans la pipette d'absorption.

	1er passage agitation de 1 minute	2e passage agitation de 1/2 minute	3e passage agitation de 1/2 minute
1er essai	20,00	20,40	20,40
2e essai	20,00	20,40	20,40
3e essai	20,00	20,40	20,40

Tableau No 4

On voit que l'absorption est complète après le deuxième passage, c. à d. après une agitation totale d'une minute trente secondes.

Comparativement à ces essais, le tableau N° 5 donne les résultats des analyses faites avec une solution alcaline de pyrogallol fraîchement préparée.

	1er passage agitation de 1 minute	2e passage agitation de 1 minute	3e passage agitation de 1 minute
1er essai	17,00	19,70	20,40
2e essai	18,00	20,00	20,40

Tableau No 5

Pour ces essais, l'absorption n'est complète qu'après le troisième passage, c. à d. après une agitation totale de trois minutes.

On peut donc en tirer la conclusion que l'absorption par la solution du leuco-dérivé du carmin d'indigo se fait avec une vitesse au moins deux fois plus grande que par la solution de pyrogallol. En outre, le carmin d'indigo réduit présente deux sérieux avantages sur le pyrogallol: sa régénération continuelle et la visibilité de la fin de l'absorption.

Sa régénération continuelle est assurée par des tournures de cadmium qui se trouvent dans la pipette de Hempel; pour augmenter la vitesse de régénération du leuco-dérivé réoxydé après quelques dosages, il est avantageux d'ajouter à la solution une faible quantité d'ammoniaque.

La fin de l'absorption est rendue visible par le fait que la solution jaune du leuco-dérivé bleuit en contact avec l'oxygène: par conséquent aussi longtemps que l'absorption de l'oxygène dans la pipette de Hempel est incomplète, la réoxydation a lieu; cette dernière est particulièrement bien visible sur les parties de la pipette englobant le gaz.

REMARQUE. — Le cadmium a été choisi pour réduire le carmin d'indigo pour la raison qu'il ne décompose pas l'eau en donnant de l'hydrogène gazeux qui fausserait les résultats des analyses. Par contre, nous avons observé que le zinc décompose l'eau, ce qui le rend inemployable quoiqu'il réduise le carmin d'indigo infiniment plus vite que le cadmium.

Recherches sur le fluorure d'uranium tétravalent.

Le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 est une substance peu étudiée jusqu'à présent. Les travaux les plus importants sur ce composé ont été faits vers 1860-1870. Les publications de Bolton et Hermann méritent d'être citées spécialement.

On peut préparer le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 par le traitement de l'oxyde vert d'uranium U^3O_8 par l'acide fluorhydrique: on obtient une solution jaune contenant le fluorure d'uranyle UO_2F_2 et un précipité vert clair de fluorure d'uranium tétravalent (7). Ce corps insoluble se forme également par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'uranium UO_2 (8) ou sur l'hydroxyde d'uranium tétravalent $\text{U}(\text{OH})^4$ (9), ou par réduction du fluorure d'uranyle avec des réducteurs appropriés (10).

La propriété essentiellement importante du fluorure d'uranium UF^4 est sa solubilité très faible dans l'eau, propriété qu'il partage avec le fluorure de thorium ThF^4 . Il y a d'ailleurs une certaine analogie entre les sels d'uranium tétravalent et ceux du thorium. Ainsi les sulfates $\text{U}(\text{SO}_4)^2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{U}(\text{SO}_4)^2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ sont isomorphes de $\text{Th}(\text{SO}_4)^2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Th}(\text{SO}_4)^2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Bolton (11) indique qu'une solution de fluorure double d'uranyle et de potassium, contenant de l'acide formique, donne à la lumière directe du soleil un précipité de fluorure double d'uranium tétravalent et de potassium KUF^5 . D'une manière analogue, on peut obtenir le sel de sodium NaUF^5 .

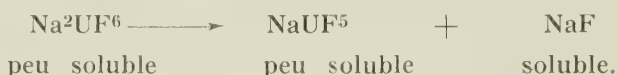
Ce résultat est surprenant sous deux points de vue. Il arrive assez rarement que des composés très peu solubles dans l'eau se combinent avec des sels facilement solubles pour donner des sels doubles ou complexes encore moins solubles. D'autre part, si le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 peut en effet donner des complexes avec les fluorures alcalins, on devrait pouvoir préparer des sels du type $\text{M}_1^2 \text{UF}^6$, en analogie avec de nombreux composés semblables dans lesquels on trouve l'indice de coordination

6 de l'élément central. Citons à titre d'exemples les sels complexes: Na^3AlF^6 , K^3FeF^6 , K^2SiF^6 , K^2TiF^6 , K^2ZrF^6 , Na^2PbF^6 , K^2PtF^6 .

Il nous a donc paru important de vérifier les résultats de Bolton et d'étudier la propriété du fluorure d'uranium de former des dérivés complexes.

Les résultats que nous avons obtenus en réduisant par photolyse une solution d'acétate d'uranyle en présence de fluorure de potassium et d'alcool, ont confirmé les indications de Bolton: il existe en effet le sel KUF^5 . Nous n'avons jamais pu obtenir le complexe K^2UF^6 que nous avons cherché.

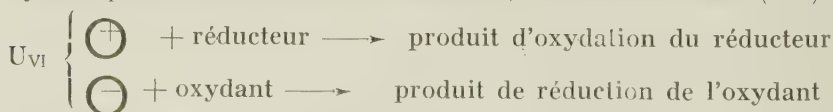
Etant donné que le volume atomique du sodium est bien plus petit que celui du potassium, il n'est pas exclu que la substitution du fluorure de potassium par le fluorure de sodium dans l'essai décrit ci-dessus pourrait conduire au sel Na^2UF^6 . Nos expériences ont confirmé cette hypothèse: nous avons en effet obtenu le fluorure double d'uranium tétravalent et de sodium de la formule Na^2UF^6 . Il a été constaté que ce sel subit une décomposition quand on le traite par de l'eau chaude: le précipité change de forme cristalline et se transforme en NaUF^5 :



Le fluorure d'ammonium forme avec le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 un complexe de la formule NH^4UF^5 ; le cation ammonium se comporte donc comme le potassium, ce qui n'est pas surprenant. Nous avons encore préparé les fluorures complexes de l'hydrazine et de la guanidine. Ils appartiennent, comme le sel d'amonium, au type M_1UF^5 ; leurs formules sont par conséquent $(\text{N}^2\text{H}^5)\text{UF}^5$ et $(\text{CN}^3\text{H}^6)\text{UF}^5$.

Une observation intéressante a été faite quand nous avons voulu préparer le fluorure double d'uranium et de thallium. La réduction par photolyse ne se produit pas en présence de sels de thallium. Ce phénomène est en plein accord avec la théorie de Baur sur la photolyse des sels d'uranyle.

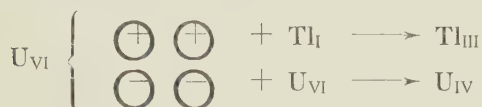
Baur donne, pour la réduction photolytique des sels d'uranyle en présence de matières réductrices, le schéma suivant (11a):



Le réducteur est la matière organique, l'oxydant l'uranium hexavalent. Pour la photolyse en présence d'acide formique, on a:



Si la solution contient des sels thalleux, le cation Tl^+ prend la fonction du réducteur à la place de la matière organique.



Mais étant donné que le cation thallique est un oxydant plus fort que le cation uranyle, il y a la réaction suivante:



c'est-à-dire le cation uranium tétravalent, formé par photolyse, est immédiatement réoxydé. La solution ne peut donc jamais contenir une quantité de cation U^{IV} suffisante pour la précipitation du fluorure d'uranium tétravalent ou d'un de ses complexes.

A. Fluorure double d'uranium tétravalent et de potassium.

a) Préparation.

25 gr. de sulfate d'uranyle cristallisé $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ sont dissous dans peu d'eau. On ajoute une solution concentrée de fluorure de potassium contenant environ 30 gr. de KF. Il se forme un précipité cristallin de fluorure double d'uranyle et de potassium. On décante et dissout la masse cristallisée dans 400 cm³ d'eau additionnée de 5 à 10 cm³ d'alcool et de 5 à 10 cm³ d'acide acétique à 50%. On expose cette solution au soleil. Après 20 à 30 heures environ, la solution est devenue incolore et un précipité cristallin de couleur verte s'est formé. On filtre, lave avec beaucoup d'eau, ensuite avec l'alcool et l'éther et on sèche à l'étuve à 110°.

b) Analyse.

1) PRINCIPE.

On dose la somme des sulfates d'uranyle et de potassium et détermine l'uranium par oxydimétrie.

2) MODE OPÉRATOIRE.

0,3 à 0,4 gr. de la substance sont additionnés, dans une capsule en platine, de 2 à 3 cm³ d'acide nitrique et de 2 à 3 cm³ d'acide sulfurique concentré. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète, puis on évapore au bain-marie et au bain de sable pour chasser l'acide nitrique et l'excès d'acide sulfurique. On calcine légèrement au rouge sombre et on pèse.

Une autre prise de la substance, employée pour le dosage de l'uranium, est dissoute dans l'acide sulfurique et chauffée au bain-marie jusqu'à disparition de l'acide fluorhydrique. On fait passer cette solution sulfurique par le réducteur de Jones, contenant du cadmium métallique, et titre la solution verte de sulfate uraneux au moyen du permanganate 1/10-normal.

3) RÉSULTATS.

Les tableaux ci-dessous donnent le résumé des analyses faites avec les substances I et II préparées séparément.

	gr. substance employée	cm ³ KMnO ⁴ n/10 f = 0,9155	% U	Moyenne
I	0,3983	23,07	63,16	63,04
	0,4545	26,22	62,91	
II	0,5640	32,55	62,94	62,93
	0,8129	46,90	62,91	

Tableau No 6a

	gr. substance employée	Somme des sul- fates en gr.	% K	Moyenne
I	0,7183	0,8738	10,87	10,97
	0,8598	1,0440	11,06	
II	0,6884	0,8374	11,21	11,24
	0,9211	1,1222	11,26	

Tableau No 6b

La composition théorique du KUF^5 est:

$$\% U = 63,98$$

$$\% K = 10,50$$

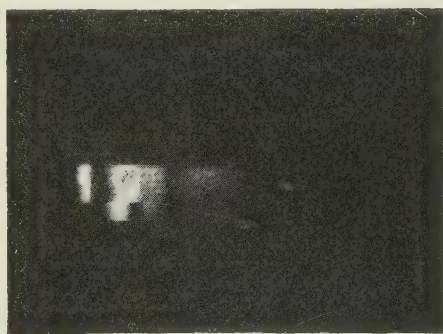
c) Propriétés.

La composition du fluorure double d'uranium tétravalent et de potassium correspond à la formule KUF^5 donnée par Bolton. C'est une poudre cristalline de couleur verte, très stable à l'air. Elle est excessivement peu soluble dans l'eau et peu soluble dans les acides dilués.

Les acides forts donnent des solutions vertes qui à la longue deviennent jaunes par oxydation par l'air.

Il est à remarquer que les solutions du fluorure d'uranium tétravalent dans l'acide sulfurique ont une autre nuance que les solutions de sulfate uraneux. Elles sont vert bleuâtre tandis que le sulfate uraneux donne une solution d'un vert pur.

La figure 4 donne les spectres d'absorption qui ont été obtenus avec une solution de sulfate uraneux contenant à côté de l'acide sulfurique du fluorure de potassium.



$1 U(SO_4)^2 + 6 F^-$
 $1 U(SO_4)^2 + 1 F^-$
 $U(SO_4)^2$ seul
spectre du cuivre

Figure 4

B. Fluorures doubles d'uranium tétravalent et de sodium.

a) Préparation de Na^2UF^6 .

400 cm³ d'eau, additionnés de 5 à 10 cm³ d'alcool éthylique, sont saturés à la température ordinaire par du fluorure de sodium. On ajoute 25 gr. de sulfate d'uranyle dissous dans peu d'eau.

Après addition de 5 cm³ d'acide acétique à 50%, on expose la solution au soleil pendant environ 24 heures: presque la totalité de l'uranium est alors précipitée sous forme d'une masse cristalline verte, pratiquement insoluble dans l'eau. Ce produit est filtré et lavé d'abord abondamment avec de l'eau, puis avec de l'alcool et finalement avec de l'éther. La substance, séchée à l'étuve pendant deux heures à 105°, est soumise à l'analyse.

b) Analyse.

L'analyse se fait de la même façon que pour le complexe du potassium.

gr. substance employée	cm ³ KMnO ⁴ n/10 f = 0,9155	% U	Moyenne
0,3343	18,41	60,01	} 59,85
0,2649	14,50	59,69	

Tableau N° 7a

gr. substance employée	Somme des sulfates en gr.	% Na	Moyenne
0,3455	0,4343	10,88	} 10,85
0,4191	0,5258	10,81	

Tableau N° 7b

La composition théorique de:

NaUF⁵ % U = 66,87 % Na = 6,46

Na²UF⁶ % U = 59,82 % Na = 11,55

Comme le montrent les tableaux ci-dessus, le fluorure double d'uranium et de sodium préparé par ce procédé, correspond à la formule Na²UF⁶. Nous avons donc en effet un exemple, dans lequel l'uranium possède l'indice de coordination 6.

c) Propriétés du Na²UF⁶.

Le complexe se présente sous forme d'une poudre cristalline verte insoluble dans l'eau. Par chauffage prolongé dans

l'eau, la substance perd du fluorure de sodium et change de forme cristalline. L'analyse a montré que le produit restant possède sensiblement la composition de celui déjà préparé par Bolton, c. à d. NaUF^5 . Cependant nous n'avons jamais pu obtenir un produit qui avait la composition théorique du NaUF^5 .

L'analyse de ces produits a donné les valeurs résumées dans les tableaux ci-dessous.

	gr. substance employée	cm ³ KMnO^4 n/10 $f = 0,9155$	% U	Moyenne
I	0,3341	49,90	65,53	} 65,54
	0,3848	23,43	65,54	
II	0,2750	46,91	67,05	} 67,13
	0,2899	47,88	67,25	

Tableau No 8a

	gr. substance employée	Somme des sulfates en gr.	% Na	Moyenne
I	0,9774	1,1481	5,41	5,41
II	0,8320	1,0092	5,85	} 5,90
	0,7245	0,8775	5,95	

Tableau No 8b

La composition théorique de NaUF^5 est:

$$\% \text{ U} = 66,87$$

$$\% \text{ Na} = 6,46$$

C. Fluorure double d'uranium tétravalent et d'ammonium.

a) Préparation.

Une solution de 25 gr. de sulfate d'uranyle dans peu d'eau, est traitée par une solution presque saturée de fluorure d'ammonium. Il précipite un fluorure double d'uranyle et d'ammonium

qu'on redissout, après décantation de la solution surnageante, dans 300 à 400 cm³ d'eau. Cette solution est additionnée de 5 à 10 cm³ d'alcool éthylique et de 5 à 10 cm³ d'acide acétique à 50%; ensuite on l'expose à l'action des rayons solaires pendant 24 heures. Le produit précipité est filtré, lavé et séché à l'étuve à 105°.

b) Analyse.

L'uranium est dosé, après dissolution dans l'acide sulfurique, élimination de l'acide fluorhydrique par évaporation, et réduction par du cadmium, en titrant par une solution de KMnO⁴ 1/10-normale.

Pour doser l'ammoniaque, le produit a été chauffé avec une solution d'hydroxyde de potassium, et le NH³ dégagé a été absorbé par de l'acide chlorhydrique 1/10-normal.

gr. substance employée	cm ³ KMnO ⁴ n/10 f = 0,9155	%U	Moyenne
0,3225	20,08	67,89	} 68,00
0,3498	21,85	68,11	

Tableau No 9a

gr. substance employée	cm ³ HCl n/10 f = 1,000 absorbé	% NH ⁴	Moyenne
1,1106	30,92	5,01	} 5,02
0,4941	13,81	5,03	

Tableau No 9b

La composition théorique de NH⁴UF⁵ est:

$$\% \text{ U} = 67,83$$

$$\% \text{ NH}^4 = 5,13.$$

Le sel d'ammonium a la composition NH⁴UF⁵ et correspond donc au même type que le sel de potassium. Nous n'avons jamais observé la formation d'un autre fluorure complexe.

Le fluorure double d'uranium tétravalent et d'ammonium NH_4UF_5 a l'aspect du sel de potassium correspondant; il est comme ce dernier très peu soluble dans l'eau.

D. Fluorure double d'uranium tétravalent et d'hydrazine.

a) Préparation.

25 gr. de sulfate d'hydrazine (environ $1/5$ molécule-gramme) sont dissous dans l'eau et traités par une solution d'hydroxyde de baryum en léger excès; cet excès est précipité à chaud par un courant de gaz carbonique. On filtre pour séparer les sulfate et carbonate de baryum. Le filtrat qui contient toute l'hydrazine est traité par de l'acide fluorhydrique et évaporé. Le fluorhydrate d'hydrazine ainsi préparé est dissous dans 300 cm^3 d'eau et additionné d'une solution de fluorure d'uranyle obtenue par évaporation d'un mélange de 25 gr. d'acétate d'uranyle et d'acide fluorhydrique dilué en excès.

La liqueur acide contenant le fluorhydrate d'hydrazine et le fluorure d'uranyle à côté d'acide fluorhydrique libre est versée dans un vase paraffiné et additionnée de 10 cm^3 d'alcool éthylique. Soumise à l'action des rayons solaires, cette solution laisse déposer un produit cristallin vert contenant de l'hydrazine et dont la formule a été déterminée par l'analyse.

b) Analyse.

1) DOSAGE DE L'URANIUM.

0,3229 gr. de substance sont traités par de la soude caustique additionnée d'eau oxygénée pour détruire l'hydrazine; on acidifie par l'acide sulfurique et réduit à l'aide du cadmium métallique. Le titrage oxydimétrique a demandé $19,45 \text{ cm}^3$ de $\text{KMnO}_4 \text{ n}/10$ ($f = 0,9046$). Le produit contient donc

$$64,90 \% \text{ U}$$

2) DOSAGE DE L'HYDRAZINE.

Le dosage a été fait par détermination de la teneur en azote par combustion d'après la méthode de Dumas.

Substance employée: 0,4130 gr.

Volume d'azote mesuré: 28,0 cm³; t = 18,5°; p = 740 mm Hg.

$$\% \text{ N} = 7,59$$

3) DOSAGE DU FLUOR.

Le fluor est dosé par la méthode uranométrique qui sera décrite plus loin (voir page 36).

Substance employée: 0,2139 gr.; le fluor a été titré avec 9,63 cm³ U(SO₄)₂ m/20 (f = 1,182).

$$\% \text{ F} = 25,26$$

Les résultats de cette analyse concordent avec la composition théorique de la substance (N²H⁵) UF⁵.

Éléments dosés	% théoriques	% trouvés
U	65,05	64,90
N	7,64	7,59
F	25,94	25,26

Tableau No 10

E. Fluorure double d'uranium tétravalent et de guanidine.

a) Préparation.

Un mélange de 25 gr. d'acétate d'uranyle cristallisé et de 15 gr. de carbonate de guanidine est évaporé au bain-marie avec un excès d'acide fluorhydrique. La masse, reprise par l'eau, est versée dans un vase paraffiné, diluée à 300 cm³ environ et traitée par 10 cm³ d'alcool et 2 à 3 cm³ d'acide fluorhydrique concentré. Par exposition aux rayons directs du soleil, la solution laisse déposer un produit vert cristallisé, peu soluble dans l'eau. Ce produit, facilement filtrable, est lavé par un peu d'eau, puis par l'alcool et l'éther. Il est séché à l'étuve à 110°. L'analyse montre que le produit préparé possède la formule (CN³H⁶)UF⁵.

b) Analyse.

Le même procédé est employé comme pour l'analyse du complexe de l'hydrazine.

1) DOSAGE DE L'URANIUM.

Substance employée: 0,3534 gr.; l'uranium est titré avec 21,92 cm³ KMnO⁴ n/10 (f = 0,8040).

$$\% \text{ U} = 59,40$$

2) DOSAGE DE L'AZOTE.

Substance employée: 0,2877 gr.

Volume d'azote: 27,80 cm³; t = 18°; p = 740 mm Hg.

$$\% \text{ N} = 10,86$$

3) DOSAGE DU FLUOR.

Substance employée: 0,3226 gr.; le fluor est titré avec 13,90 cm³ U(SO⁴)² m/20 (f = 1,182).

$$\% \text{ F} = 24,19$$

Les résultats de cette analyse concordent avec la composition théorique de la substance CN³H⁶UF⁵.

Éléments dosés	% théoriques	% trouvés
U	60,56	59,40
N	10,69	10,86
F	24,15	24,19

Tableau No 11

c) Propriétés.

Ce complexe est constitué par une poudre verte cristalline (baguettes) assez peu soluble dans l'eau, mais nettement plus soluble que les complexes décrits plus haut. La solution de ce sel est bleu vert et donne nettement la réaction du fluorure et de l'uranium tétravalent.

Dosage uranométrie du fluor.

La très faible solubilité des fluorures doubles d'uranium tétravalent et de métaux alcalins nous a conduit à étudier les possibilités de baser sur cette propriété une nouvelle méthode de dosage du fluor. Une telle méthode pourrait rendre de bons services, étant donné que les méthodes classiques pour la détermination du fluor ne donnent pas toujours de bons résultats.

A. Bibliographie.

Avant d'exposer nos expériences, nous donnons ci-après un court résumé des méthodes principales de dosage du fluor.

a) **Dosage du fluor dans les fluorures solubles dans l'eau.**

1. MÉTHODE DE BERZELIUS (12).

Suivant cette méthode, on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium. Elle présente les inconvénients suivants:

La solubilité du fluorure de calcium, qui est à 18° environ 14 mgr. au litre, est trop grande pour donner une précipitation quantitative de l'anion fluorure. Les résultats sont par conséquent peu précis, surtout quand il s'agit de doser de faibles quantités. La filtration du fluorure de calcium précipité est très difficile; pour la faciliter on a proposé de précipiter un mélange de fluorure et de carbonate de calcium qui est ensuite traité par l'acide acétique pour dissoudre le carbonate de calcium. Mais la solubilité non-négligeable du fluorure de calcium dans l'acide acétique oblige d'opérer avec un facteur de correction empirique.

2. MÉTHODE DE STARCK (13).

Cet auteur préconise la précipitation du fluorure à l'état de sel de plomb $PbClF$, peu soluble dans l'eau, surtout en présence

d'un excès de chlorure de plomb. Suivant Starck la solubilité de ce composé est de 0,325 gr. par litre. Elle est donc trop grande pour permettre le dosage précis de faibles quantités de fluor.

3. MÉTHODE DE STOLBA, MODIFIÉE PAR TRAVERS (14).

On traite la solution alcaline de fluorure alcalin par un peu de silicate de potassium et ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'au virage du méthylorange. Il se forme le fluosilicate de potassium peu soluble dans l'eau. Pour obtenir une précipitation quantitative, on introduit encore du chlorure de potassium jusqu'à saturation. On filtre et lave le précipité avec une solution de chlorure de potassium. Le précipité est alors titré avec de la potasse caustique cinquième normale en employant la phénolphthaléine comme indicateur.



Un procédé semblable est la méthode de Rose et Finkener (15), suivant laquelle on transforme le fluorure en fluosilicate de baryum qu'on dose par pesée.

4. MÉTHODE DE GREFF (16).

Quand on traite une solution de fluorure alcalin par un sel ferrique, on obtient l'anion complexe FeF^6''' qui peut précipiter à l'état de $\text{Na}^3 \text{FeF}^6$ ou $\text{K}^3 \text{FeF}^6$. Greff utilise cette propriété pour titrer le fluorure par une solution de chlorure ferrique en ajoutant comme indicateur du sulfocyanure de potassium qui donne une coloration rouge quand le fer se trouve en excès dans la solution. Etant donné que la réaction



est sensiblement réversible, il est nécessaire d'opérer avec un excès de sel de sodium (en saturant avec du chlorure de sodium) et d'ajouter de l'alcool pour diminuer la solubilité du complexe.

Les résultats ne sont précis que si l'on observe strictement le mode opératoire donné par l'auteur, surtout en ce qui concerne le pH de la solution.

5. MÉTHODE POTENTIOMÉTRIQUE DE TREADWELL ET KOEHL (17).

Au lieu de reconnaître le point d'équivalence du titrage du fluor par le fer au moyen du sulfocyanure, Treadwell et Köhl

exécutent un titrage potentiométrique du fluor par le chlorure ferrique. Un saut de potentiel bien marqué apparaît quand on a ajouté 1 Fe^{+++} pour 6 F^- .

Ce procédé donne la même précision que la méthode de Greef.

6. MÉTHODE DE DE BOER ET BASART (18).

Les fluorures alcalins donnent avec les sels de zirconium des composés complexes particulièrement stables. On pourrait donc envisager un titrage de l'anion fluor par un sel de zirconium. De Boer et Basart emploient comme indicateur une faible quantité d'alizarinesulfonate de sodium qui donne en absence du cation zirconium et en milieu acide, une coloration jaune; cette dernière vire au rose violet quand on introduit un sel de zirconium. La méthode de titrage est donc basée sur le même principe que celui de Greef. Seulement il faut remarquer que le complexe fluozirconique n'a pas une composition bien définie. Le rapport $\text{Zr} : \text{F}$ varie considérablement avec l'acidité de la solution.

Pour obtenir des résultats exacts, les auteurs préconisent le mode opératoire suivant:

La solution fortement chlorhydrique qui contient le fluorure à doser, est additionnée d'une quantité connue d'une solution titrée de sel de zirconium et d'un peu de solution d'alizarinesulfonate de sodium, puis l'excès du zirconium est titré en retour par une solution normale de fluorure de potassium. On constate la fin du titrage par le changement de la coloration du violet au jaune. A côté de cet essai, on fait un essai témoin avec une solution de la même acidité et contenant une quantité connue de fluorure.

Il est très regrettable qu'on ne puisse pas obtenir un rapport $\text{Zr} : \text{F}$ constant et qu'on soit obligé de calculer avec un facteur empirique, car la liaison entre le zirconium et le fluor est tellement forte que d'autres fluorures complexes, comme par exemple les fluosilicates et fluoborates, sont entièrement décomposés par les sels de zirconium. Sans cet inconvénient mentionné ci-haut, on aurait une méthode permettant de doser le fluor non seulement quand il existe à l'état d'ions fluorure, mais encore dans des dérivés complexes solubles ou insolubles.

7. MÉTHODE DE WILLARD ET WINTER (19).

Au lieu de titrer avec une solution de sel de zirconium, comme le font de Boer et Basart, on peut employer la laque d'alizarine-sulfonate de zirconium comme indicateur et titrer le fluorure avec une solution de nitrate de thorium.

Willard et Winter opèrent de la façon suivante :

La solution légèrement chlorhydrique du fluorure est additionnée de peu de nitrate de zirconium et d'alizarinesulfonate de sodium. On dilue par le même volume d'alcool et titre par une solution de nitrate de thorium. Au point d'équivalence, la solution vire du jaune au violet.

La détermination du titre de la solution de nitrate de thorium doit se faire à l'aide d'une solution de fluorure de potassium de teneur connue.

8. MÉTHODE D'ALLEN ET FURMAN (20).

Une méthode potentiométrique très originale a été proposée par Allen et Furman. Elle mérite d'être citée parce que le point d'équivalence du titrage est déterminé d'une manière très particulière. La méthode consiste à titrer par une solution de sel céreux, qui donne un précipité de fluorure de cérium CeF_3 très peu soluble. Etant donné que le cation cérrique précipite également par le fluorure, il n'y a pas variation brusque du rapport

$\frac{\text{Ce}^{++++}}{\text{Ce}^{+++}}$ au moment où l'on ajoute 1 Ce^{+++} pour 3 F^- .

Il s'ensuit qu'on ne peut pas titrer d'une manière analogue au procédé de Treadwell et Koehl.

Les auteurs ajoutent une faible quantité de ferrocyanure de cérium et de potassium $\text{KCe}_{\text{III}}(\text{Fe}(\text{CN})_6)$, sel très peu soluble dans l'eau. Ils introduisent encore un peu de ferri-cyanure de potassium. Le potentiel d'oxydation de cette solution dépend du rapport $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{+} : (\text{Fe}(\text{CN})_6)^{+}$. Dans une solution contenant un excès de fluorure, la concentration du cation Ce^{+++} est petite, donc celle de l'anion ferrocyanure relativement grande. Quand on a dépassé le point d'équivalence, la solution contient beaucoup de cation céreux, donc très peu d'anion ferrocyanure. La solution devient donc plus oxydante au moment où on ajoute plus de sel céreux que la quantité nécessaire pour faire CeF_3 .

Nous avons donc ici le cas paradoxique que par addition d'un excès de réducteur (cation céreux), la solution devient plus oxydante.

Le titrage s'effectue en milieu alcoolique à 50% à une température de 70° environ. De grandes quantités de sels étrangers gênent.

Les auteurs indiquent que leur méthode permet le dosage de 0,1 à 50 mgr. de fluorure.

b) **Dosage du fluor dans les substances insolubles dans l'eau.**

Le dosage comporte deux opérations. Il est nécessaire d'extraire le fluor de la matière insoluble et de le doser ensuite par une des méthodes décrites sous a.

La première opération s'effectue d'après le procédé classique déjà proposé par Woehler et modifié par Fresenius. La matière est traitée par de l'acide sulfurique monohydraté et de la silice. On chauffe et élimine ainsi tout le fluor à l'état de SiF^4 .

Le dosage de SiF^4 peut se faire de différentes manières:

1° Woehler le dose indirectement en établissant la diminution du poids de la masse de réaction.

2° Fresenius absorbe le SiF^4 et détermine l'augmentation de poids de l'appareil d'absorption.

3° Une variante proposée par Bein (21) consiste à peser la silice précipitée par la réaction



4° Suivant Penfield et Treadwell-Koch (22), on absorbe le SiF^4 dans une solution alcoolique de chlorure de potassium et titre l'acide chlorhydrique formé par la réaction:



La réaction des fluorures insolubles avec la silice et l'acide sulfurique, pour former le SiF^4 , n'est pas toujours complète. Herlemont et Delabre (23) remplacent la silice par le ferrosilicium et obtiennent ainsi des résultats plus réguliers.

B. Principe du dosage uranométrique du fluor.

Le titrage potentiométrique du fluor par des sels ferriques suivant Treadwell et Koehl est basé sur le fait que l'anion fluorure ne réagit qu'avec les sels ferriques. Si l'on titre une solution

de fluorure contenant un peu de sel ferreux par une solution de sel ferrique, la solution garde un pouvoir oxydant très faible jusqu'au moment où le fluorure est entièrement transformé en complexe $\text{FeF}^{6''}$ et des quantités relativement grandes du cation ferrique apparaissent. On constate donc une variation brusque du pouvoir oxydant de la solution au point d'équivalence de la réaction



La liaison entre le Fe_{III} et le fluor n'est cependant pas très forte, et la réaction est sensiblement réversible. Le titrage potentiométrique donne de ce fait une courbe relativement plate. On peut améliorer l'allure de la courbe de titrage, en travaillant en milieu alcoolique contenant du chlorure de sodium pour éliminer une grande quantité du complexe $\text{FeF}^{6''}$ à l'état de sel peu soluble Na_3FeF_6 .

D'autre part, il est indispensable de maintenir l'acidité de la solution entre des limites assez étroites ($\text{pH}=5$ à 6). Si la solution est trop acide, le fluorure est empêché d'entrer en réaction avec le fer par suite de formation d'acide fluorhydrique peu dissocié. Si le pH de la solution est trop élevé, il précipite un composé basique de fer. Treadwell et Koehl obtiennent les meilleurs résultats avec une solution saturée de gaz carbonique.

Il y a une certaine analogie entre le fer et l'uranium au point de vue des réactions avec le fluorure. Nous avons déjà dit que le titrage du fluor au sel ferrique est seulement possible parce que le cation ferreux n'entre pas en réaction avec le fluorure.

L'uranium hexavalent, qui ne peut donner en solution que le cation uranyle, ne donne avec l'anion fluorure ni sel peu soluble, ni composé complexe. Par contre le cation uraneux forme les dérivés fluorés insolubles qui ont été décrits plus haut.

Si l'on titre une solution contenant un fluorure alcalin et un peu de sel d'uranyle avec une solution de sel uraneux (par exemple le sulfate uraneux $\text{U}(\text{SO}_4)_2$), on a au début du titrage un pouvoir oxydant de la solution assez élevé parce que celui-ci dépend du rapport $(\text{U}_{\text{VI}}) : (\text{U}_{\text{IV}})$ et la solution ne peut contenir que de très faibles quantités de cations U^{+++} à côté de l'excès de fluorure. Après le point d'équivalence, une nouvelle addition de sel uraneux donne une augmentation brusque de la concentration du cation U^{+++} ; il s'ensuit que la solution devient fortement réductrice.

Nous étions en droit de penser que le titrage potentiométrique du fluorure, basé sur ces considérations, pourrait donner des résultats plus précis que le titrage aux sels ferriques, car les complexes KUF^5 et $NaUF^5$ sont bien plus stables que les complexes du fer, notamment le Na^3FeF^6 et le K^3FeF^6 .

C. Essais d'orientation.

Nous avons préparé une solution de sulfate uraneux vingtième molaire, à laquelle nous étions obligés d'ajouter de l'acide sulfurique pour éviter l'hydrolyse de la solution.

Quand nous avons titré des solutions de fluorure alcalin avec cette liqueur acide de sulfate uraneux, nous avons obtenu des courbes de titrage ne montrant aucun saut de potentiel brusque, et il était impossible d'établir le point d'équivalence.

Nous avons observé que les premiers centimètres-cubes de la solution de sulfate uraneux ne donnaient pas de précipité, mais une solution de couleur vert bleuâtre. Il faut déjà une assez grande quantité de réactif pour provoquer la précipitation. Ajoutons qu'on obtient la même coloration vert bleuâtre quand on traite une solution fortement acide de sel uraneux par un fluorure. Nous avons conclu que l'acide sulfurique contenu dans la liqueur titrée empêchait la formation du sel complexe peu soluble.

Afin de maintenir la solution à une très faible acidité, nous avons titré en présence d'acétate de sodium comme tampon, mais sans obtenir de meilleurs résultats. Nous attribuons cet échec à la propriété de l'anion acétate de réagir avec les cations des métaux lourds polyvalents.

Aussi les titrages dans une solution qui contenait du bicarbonate de sodium et qui était saturée de gaz carbonique, ont donné des résultats négatifs.

Nous nous voyions donc obligés de chercher un tampon approprié pour ce titrage.

D. Choix du tampon.

Pour aboutir à une méthode de titrage potentiométrique du fluor par du sulfate uraneux, il est nécessaire d'avoir un tampon qui remplisse les conditions suivantes:

1° Il ne doit pas réagir avec les ions F^- , U^{4+} , UO_2^{2+} .

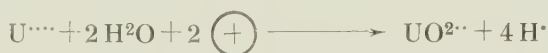
2° L'acidité doit être suffisante pour empêcher l'hydrolyse des sels uraneux au moins aussi longtemps que le point d'équivalence n'est pas atteint.

3° Une trop forte acidité conduit à la formation d'acide fluorhydrique non-dissocié qui échappe au titrage.

4° La capacité du tampon doit être très grande afin que le pH reste constant pendant tout le titrage, malgré l'introduction de fortes quantités d'acide sulfurique.

Cette constance du pH est exigée, parce que le potentiel d'oxydation de la solution dépend non seulement du rapport $(U_{VI}) : (U_{IV})$, mais encore de la concentration du cation hydrogène.

La réaction électrochimique qui donne le potentiel à l'électrode indicatrice en platine est la suivante:



Le potentiel est calculé d'après la formule de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(UO_2^{2+}) \cdot (H^+)^4}{(U^{IV})}$$

Le titrage potentiométrique repose sur la constatation de la variation brusque du rapport $\frac{(UO_2^{2+})}{(U^{IV})}$: ceci impose donc la nécessité d'opérer dans une solution d'une acidité très constante.

Après de nombreux essais infructueux avec diverses substances entrant en ligne de compte, nous avons finalement trouvé qu'une solution concentrée de sulfanilate de sodium ou de potassium, saturée d'acide sulfanilique, répondait à toutes les exigences citées ci-haut.

Ce tampon présente le grand avantage que les cations hydrogène ajoutés réagissent avec l'anion sulfanilate en donnant l'acide sulfanilique qui précipite, car la solution est déjà saturée de ce corps. Il résulte que seule la concentration de l'anion sulfanilate varie et si celle-ci est grande par rapport à la quantité de cations hydrogène introduits, le pH de la solution reste pratiquement constant.

Etant donné l'intérêt que présente le sulfanilate de sodium pour le dosage du fluor, M. R. Pasquali a déterminé, pour une température de 25°, les pH pour les systèmes:

acide sulfanilique — sulfanilate de sodium — eau et

acide sulfanilique — acide chlorhydrique — eau.

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de chimie minérale de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Les résultats sont résumés dans les tableaux N° 12 et N° 13.

**Système acide sulfanilique - sulfanilate de sodium - eau
à 25° d'après Pasquali.**

Concentration de l'acide sulfanilique en mol.-gr./l	Concentration du sulfanilate de sodium				
	0,0 mol.-gr./l	0,025 mol.-gr./l	0,05 mol.-gr./l	0,2 mol.-gr./l	1,0 mol.-gr./l
	pH=	pH=	pH=	pH=	pH=
0,0		6,794	7,285	7,268	
0,001	3,238				
0,002	3,046				
0,0025		3,800	4,104	4,713	
0,005	2,801				
0,010	2,623				
0,0125	2,564	3,123	3,444	4,036	
0,025	2,373	2,801	3,190	3,748	
0,050	2,248	2,530	2,835	3,444	
saturation {	0,0759	2,079			
	0,0762	2,429			
	0,0802		2,666		
	0,0812			3,190	
	0,1058				3,86

Tableau No 12

**Système acide sulfanilique - acide chlorhydrique - eau
à 25° d'après Pasquali.**

Concentration de l'acide sulfanilique en mol.-gr./l	Concentration de l'acide chlorhydrique		
	0 mol.-gr./l	0,01 mol.-gr./l	0,05 mol.-gr./l
0,0125	pH = 2,564	pH = 1,980	pH = 1,30
0,025	2,373	1,960	1,28
0,05	2,248	1,920	1,26
saturation {	0,0759	2,079	
	0,0771	1,80	
	0,0771		1,12

Tableau No 13

Nous rappelons qu'il n'existe qu'un seul fluorure complexe d'uranium tétravalent et de potassium: le KUF^5 , tandis que deux sels de sodium peuvent se former. Pour cette raison nous avons donné la préférence au sulfanilate de potassium.

Pour démontrer la constance du pH pendant le titrage du fluorure suivant le procédé décrit plus loin, nous donnons le calcul d'orientation suivant:

Une solution de 200 cm³, contenant 450 cm³ de sulfanilate de potassium 1/2-normal, saturée d'acide sulfanilique, c'est-à-dire une solution de sulfanilate de la concentration 0,375 n, a un pH de 3,46. En ajoutant à cette solution 20 cm³ de notre liqueur de sulfate uraneux qui contient 1/3 équivalent-gramme d'acide sulfurique libre, la concentration du sulfanilate de potassium tombe à 0,351 n. L'interpolation des valeurs de Pasquali donne pour cette solution un pH de 3,43.

Ceci montre que le pH reste pratiquement constant et que, par conséquent, la courbe de titrage dépend seulement du rapport

$$\frac{(UO^{2+})}{(U^{+++})}$$

Pour titrer le fluor par uranométrie, il est indispensable d'opérer avec du sulfanilate pur. L'acide sulfanilique pur est obtenu de la façon suivante:

On introduit dans de l'eau bouillante de l'acide sulfanilique technique jusqu'à saturation, on ajoute un peu de noir animal et laisse bouillir pendant quelques minutes. On filtre à chaud et laisse cristalliser par refroidissement. On filtre, lave avec de l'eau froide et sèche à l'air. Pour préparer la solution de sulfanilate de potassium 1/2-normale, saturée d'acide sulfanilique on introduit dans de la potasse 2 n de l'acide sulfanilique en faible excès et dilue avec trois volumes d'eau.

E. Préparation du sulfate d'uranium tétravalent et de sa solution vingtième molaire.

Nous avons préparé le sulfate d'uranium $U(SO_4)_2$ d'après les indications de Meyer et Nachod (24). La méthode décrite par ces auteurs est basée sur la réduction électrolytique d'une solution sulfurique de sulfate d'uranyle.

L'appareil est constitué par une chambre cathodique formée par un becher d'environ 800 cm³, dont le fond est recouvert par une couche de mercure servant de cathode. Cette dernière a une surface de 60 cm² environ. La cathode communique avec la source électrique par l'intermédiaire d'un fil de cuivre soudé dans un tube de verre. La chambre anodique, dans laquelle plonge une spirale de platine, est formée par un cylindre poreux qui se trouve dans le becher à une distance de 2 à 3 cm du mercure.

On utilise comme électrolyte une solution concentrée de sulfate d'uranyle contenant pour 1 UO₂SO₄ environ 2 H₂SO₄. Cette solution se trouve dans les deux chambres.

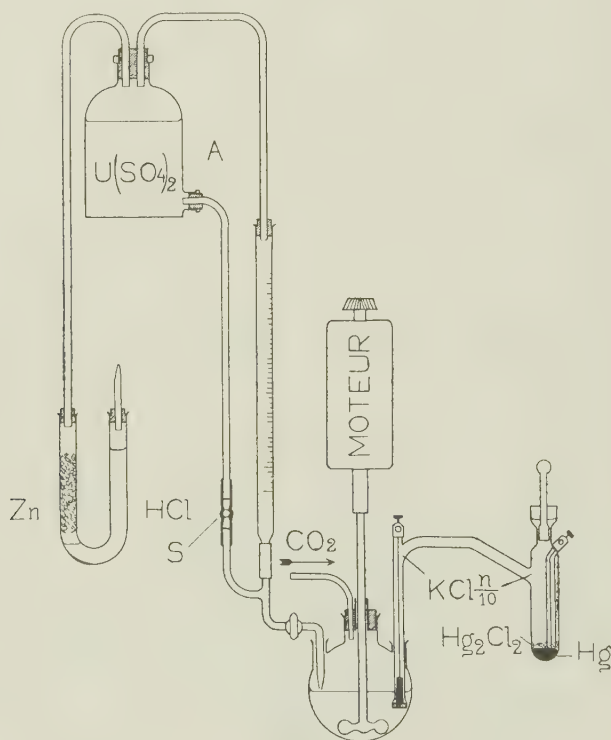


Figure 5

En opérant avec une intensité de courant de 3 à 5 ampères, la réduction progresse très vite. Si au cours de l'électrolyse, il précipite du sulfate d'uranium, on le remet en solution par addition d'un peu d'eau.

La fin de la réduction est constatée à la coloration brune causée par la présence du sulfate d'uranium trivalent, qu'on réoxyde facilement par un courant d'air.

Le sulfate d'uranium $U(SO_4)_2$ est séparé en traitant sa solution par un volume égal d'alcool: il précipite sous forme d'une poudre fine, qui est filtrée et lavée à l'alcool et l'éther. Le produit ainsi obtenu est séché dans un dessiccateur à vide, jusqu'à disparition complète de toutes traces d'alcool et d'éther.

La solution titrée de sulfate d'uranium vingtième molaire est préparée par dissolution de 30 grammes de sel dans un litre d'acide sulfurique 1/5-normal. Cette acidité est suffisante pour empêcher l'hydrolyse du sulfate d'uranium.

Pour éviter une réoxydation du sulfate d'uranium par l'oxygène de l'air, il est nécessaire de conserver la solution dans un appareil permettant le prélèvement à l'abri de l'air.

Nous employons un dispositif analogue à celui que Knecht et Hibbert (25) ont construit pour le dosage titanométrique. La figure 5 indique le montage.

Le remplissage de la burette se fait au moyen de la soupape S. L'hydrogène se trouvant dans la burette retourne au flacon A. Pendant l'écoulement de la solution, il s'établit une dépression dans le flacon qui provoque automatiquement le contact de l'acide chlorhydrique avec le zinc, et par conséquent le dégagement de l'hydrogène.

DÉTERMINATION DU FACTEUR DE LA SOLUTION DE $U(SO_4)_2$ m/20.

Le titre de la solution de sulfate d'uranium $U(SO_4)_2$ est déterminé par titrage direct, en milieu sulfurique, par du permanganate 1/10-normal.

20.000 cm³ $KMnO_4$ n/10 correspondent à 1 $U(SO_4)_2$.

Il y a lieu de faire à cet endroit les remarques suivantes:

La solution de sulfate d'uranium ne doit pas contenir d'autres réducteurs que l'uranium tétravalent: nous avons indiqué lors de la préparation du sulfate d'uranium solide qu'il fallait éliminer toute trace d'alcool et d'éther provenant du lavage du produit. En effet, ces impuretés, introduites dans la solution, seraient également oxydées par le permanganate. En outre la solution ne doit pas contenir des sels d'uranium trivalent. On peut facilement éviter la présence de cet ion, en additionnant à la solution une petite quantité de sulfate d'uranyle.

F. Appareil de titrage et potentiomètre.

Le titrage s'effectue dans un ballon à fond rond à trois tubulures d'un volume de 500 cm³ (voir figure 5). Par la tubulure centrale on introduit un agitateur de verre mû par un moteur électrique et guidé par une gaine de verre tenue par le bouchon. Cette tubulure sert également à l'introduction du gaz carbonique qui est nécessaire pour empêcher l'oxydation des cations uraneux par l'air. La pointe de la burette de titrage se trouve dans une tubulure latérale. Par la dernière tubulure on plonge l'électrode indicatrice (plaque de platine lisse) et le tube qui communique avec l'électrode à calomel.

Pour mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes, nous nous servons du potentiomètre à tube de Berl, Herbert et Wahlig (26). Le schéma de cet appareil est représenté dans la figure 6.

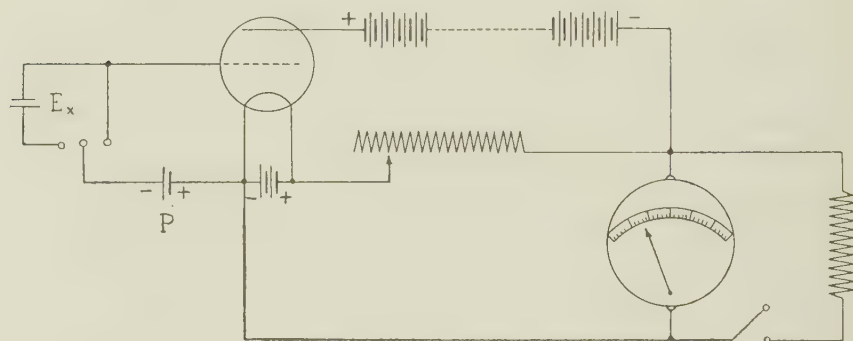


Figure 6

Les variations du courant anodique, que le milliampèremètre montre, sont proportionnelles aux variations de la différence de potentiel entre les deux électrodes.

Il va sans dire qu'on peut employer n'importe quel potentiomètre. Nous avons par exemple travaillé avec un millivoltmètre à haute résistance (env. 1000 ohms) branché entre les deux électrodes, suivant le schéma de montage de Treadwell. Etant donné que le titrage dure toujours quelques heures, il est cependant avantageux d'utiliser un appareil de mesure qui ne consomme pas de courant. C'est la raison principale qui nous a amené à opérer avec le potentiomètre à tube.

G. Titrages.

a) Mode opératoire.

La solution contenant le fluorure à doser (environ 50 cm³) est additionnée de 30 à 150 cm³ de solution de sulfanilate de potassium n/2 saturée d'acide sulfanilique; on ajoute encore quelques décigrammes d'acide sulfanilique cristallisé. On chasse l'air par du gaz carbonique et l'on titre lentement avec la solution de sulfate uraneux m/20.

Le fluorure double d'uranium tétravalent et de potassium commence à précipiter dès le début du titrage, et le potentiel définitif s'établit assez rapidement dans les premières phases du titrage. En s'approchant du point d'équivalence, on constate que l'équilibre n'est atteint qu'après quelques minutes. Il est nécessaire de titrer alors très lentement.

Quand il s'agit de doser environ 100 mgr. de fluorure dans 200 à 250 cm³ de solution, il est recommandable d'ajouter le réactif par fractions de 0,2 cm³. Un titrage à la goutte demanderait trop de temps et ne donnerait pas une meilleure précision.

Il est facile de déterminer le point d'équivalence avec une précision de $\pm 0,1$ cm³ de $U(SO_4)_2$ m/20, c'est-à-dire une précision de $\pm 0,5$ mgr. de fluor.

Pour doser de plus faibles quantités de fluorure, il suffit de réduire le volume afin que la concentration initiale du fluor corresponde à environ 0,5 mgr. de fluor par cm³.

b) Exemples de titrage des fluorures alcalins.

1° 5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 ($f=1,022$) ($=97,09$ mgr. F) sont dilués à 100 cm³ et additionnés de 60 cm³ de sulfanilate de potassium n/2 et d'acide sulfanilique solide (2 -3 gr.).

Le titrage se fait par une solution de $U(SO_4)_2$ m/20 ($f=1,253$) (voir tableau N° 14; figure 7).

Point d'équivalence observé 16,25 cm³

Théorie 16,31 cm³

La teneur en fluor se calcule, en tenant compte que:

20.000 cm³ $U(SO_4)_2$ m/20 correspondent à 1 $U(SO_4)_2$, donc à 1 KUF⁵, donc à 5 F ou 5 . 19,00 gr. F= $95,00$ gr. F.

$\text{cm}^3 \text{U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$	M. A.	Δ
0,00	—	
3,00	0,100	
6,00	0,108	
9,00	0,113	
12,00	0,121	
14,00	0,132	
14,50	0,145	
15,00	0,162	
15,20	0,171	
15,40	0,185	
15,60	0,200	0,008
15,70	0,208	0,012
15,80	0,220	0,010
15,90	0,230	0,020
16,00	0,250	0,017
16,10	0,267	0,033
16,20	0,300	0,200
16,30	0,500	0,027
16,40	0,527	
16,70	0,563	
18,00	0,630	

Tableau N° 14

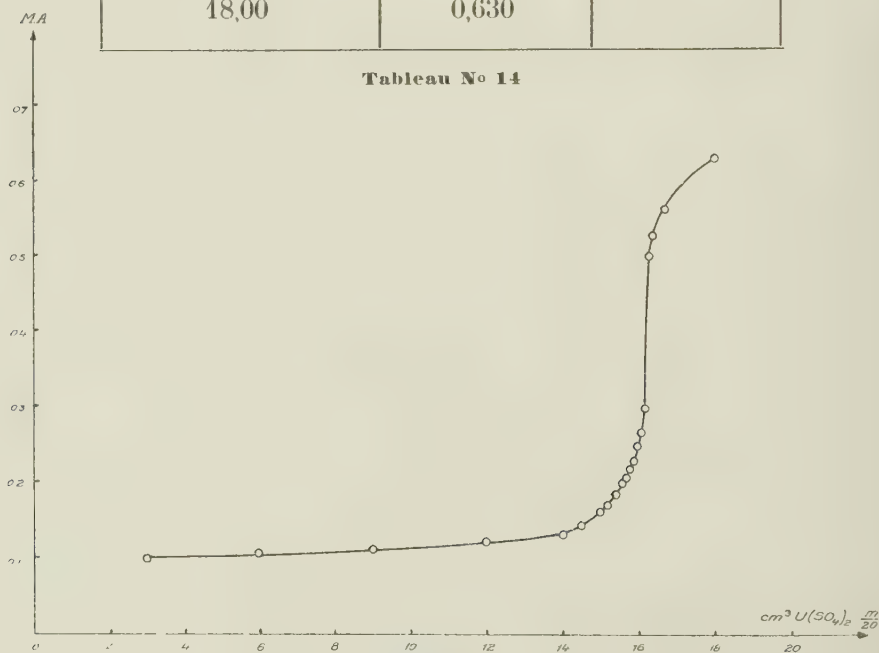


Figure 7

Le titrage donne par conséquent

$$\frac{5 \cdot 19,00 \cdot 16,25 \cdot 1,253}{20,000} = 96,71 \text{ mgr. F}$$

On a employé: 97,09 mgr. F

La concordance est par conséquent bonne.

2° 5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 (f=1,0295) (=97,80 mgr. F) sont dilués à 25 cm³ et additionnés de 150 cm³ de sulfanilate de potassium n/2 et d'acide sulfanilique solide.

Le tritrage se fait par une solution de U(SO₄)₂ m/20 (f=1,182) (voir tableau N° 15; Figure 8).

cm ³ U(SO ₄) ₂ m/20	M. A.	Δ
3,00	0,100	
10,00	0,093	
15,00	0,072	
16,00	0,060	
16,60	0,051	
16,80	0,050	0,001
17,00	0,050	0,000
17,20	0,069	0,019
17,40	0,111	0,042
17,60	0,415	0,304
17,80	0,445	0,030
18,00	0,460	0,015

Tableau N° 15

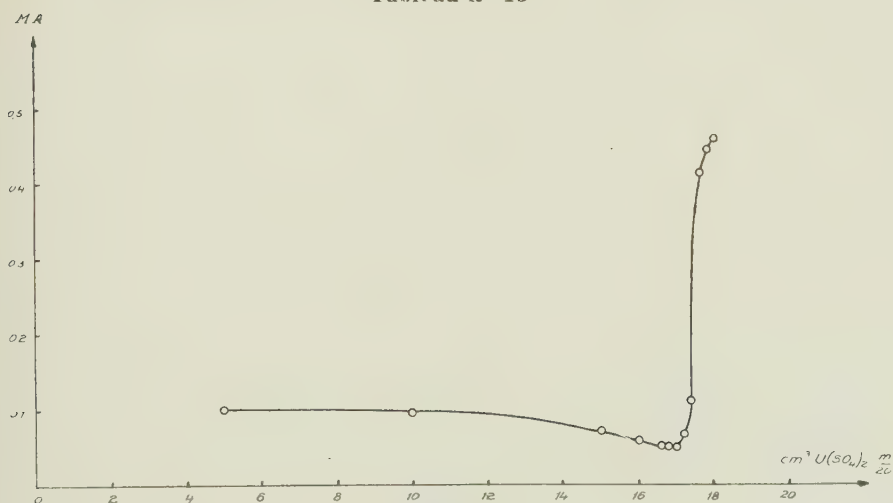


Figure 8

Point d'équivalence observé	17,50 cm ³
Théorie	17,42 cm ³
Fluor employé	97,80 mgr.
Fluor trouvé	98,25 mgr.

On voit dans ce dernier exemple que la courbe de titrage descend jusqu'à environ 17 cm³, ce qui correspond à une augmentation du pouvoir oxydant de la solution. Il faut cependant admettre, que la concentration du cation U^{···} augmente dès le début du titrage, et l'on devrait prévoir l'allure de la courbe obtenue dans le premier exemple (figure 7). Nous devons attribuer ce phénomène à l'augmentation de l'acidité de la solution. En effet, le pH de la solution tampon reste pratiquement constant seulement, si la solution ne devient pas sursaturée en acide sulfanilique, c'est-à-dire si l'on attend suffisamment longtemps pour laisser cristalliser l'acide sulfanilique formé par l'action de l'acide sulfurique.

Comme le montre ce dernier exemple, on obtient néanmoins un saut très brusque du potentiel au point d'équivalence prévu par la théorie. Il s'ensuit qu'on peut titrer assez rapidement au début, sans que la précision du titrage diminue.

3° 10,00 cm³ d'une solution de KF n/20 ($f = 1,030$) (= 9,785 mgr. F) sont additionnés de 50 cm³ de solution de sulfanilate de potassium et d'un peu d'acide sulfanilique cristallisé, et titrés avec le sulfate d'uranium U(SO⁴)₂ m/20 ($f = 1,182$) (voir tableau No 16; figure 9).

Point d'équivalence observé : $1,80 \text{ cm}^3 \pm 0,01 \text{ cm}^3$
correspondant à : 10,10 mgr. F
théorie : 9,785 mgr. F

La précision de ce titrage est très grande. Cet exemple montre qu'on peut titrer dans 60 cm³ de solution, 10 mgr. de fluor à 0,3 mgr. près. En réduisant le volume au dixième, on pourrait doser encore 1 mgr. de fluor avec une précision de quelques centièmes de mgr.

Le tableau N° 17 donne les résultats d'autres titrages de fluor que nous avons exécutés dans les mêmes conditions que les exemples ci-dessus.

$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$	M. A.	Δ
0,00	—	
0,50	0,100	
1,00	0,089	
1,20	0,038	
1,40	0,040	
1,50	0,053	0,021
1,55	0,076	0,039
1,60	0,115	0,077
1,67	0,192	0,107
1,72	0,299	0,008
1,78	0,307	0,323
1,83	0,630	0,022
1,90	0,632	
2,10	0,702	

Tableau No 16

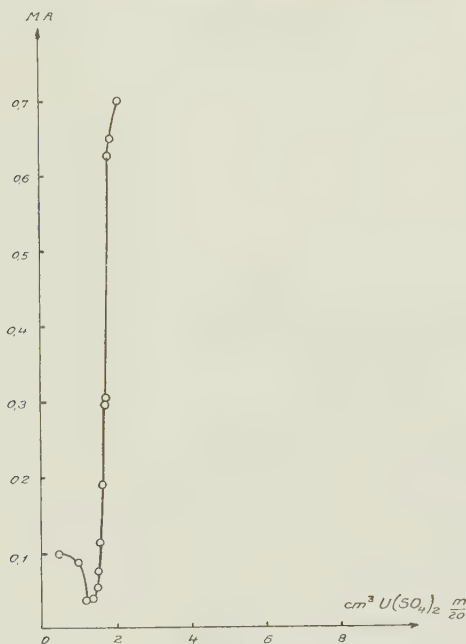


Figure 9

REMARQUE.

Un titrage dure environ 2 1/2 à 3 heures. Au voisinage du point d'équivalence, il est nécessaire d'ajouter le réactif très lentement. Nous avons essayé de titrer à chaud dans le but

d'accélérer le titrage; mais les résultats étaient négatifs. Cet échec est dû à l'hydrolyse du sulfate uraneux.

cm ³ KF n/1 employés	cm ³ U(SO ₄) ₂ m/20 théoriques	cm ³ U(SO ₄) ₂ m/20 trouvés	F employé en mgr.	F trouvé en mgr.
1,022	4,088	4,069	19,42	19,33
4,088	16,35	16,35	77,67	77,67
5,110	20,44	20,36	97,09	96,71
5,110	20,44	20,42	97,09	96,99
5,147	20,59	20,69	97,80	98,28
10,22	40,88	40,91	194,18	194,32

Tableau N° 17

c) Influence d'autres cations.

1° POTASSIUM.

Comme le montre l'exemple suivant, la solution de fluorure de potassium peut contenir de très grandes quantités de chlorure de potassium, sans que les courbes de titrage soient sensiblement modifiées.

Exemple: (voir figure 10).

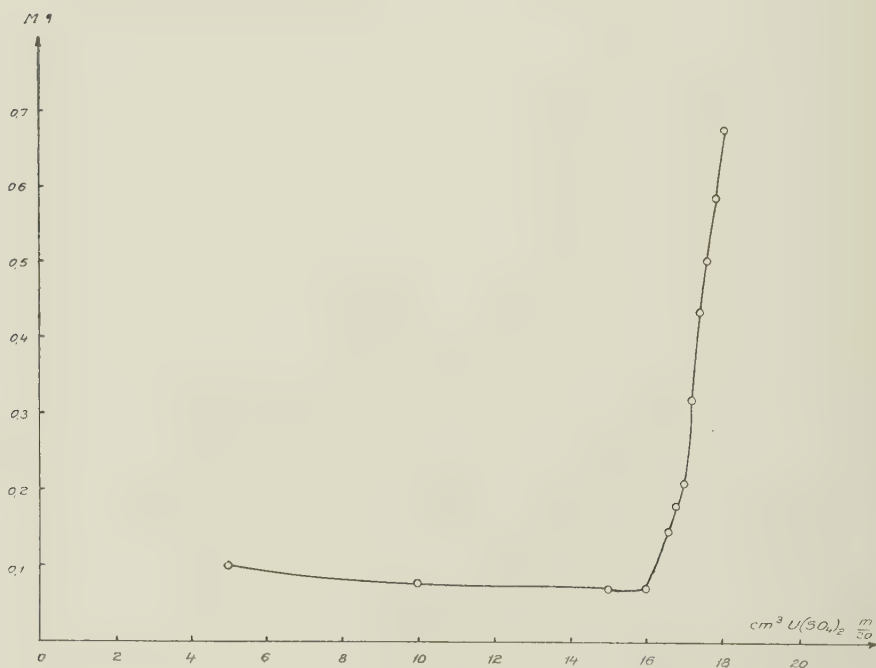


Figure 10

5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 (f=1,0295) (=97,80 mgr. F') sont dilués à 25 cm³ et additionnés de 150 cm³ de sulfanilate de potassium n/2 contenant 5 gr. de chlorure de potassium et de quelques grammes d'acide sulfanilique solide. Le titrage se fait avec une solution de U(SO⁴)² m/20 (f=1,182).

cm ³ U(SO ⁴) ² m/20	5,00	10,00	15,00	16,00	16,60	16,80	17,00	17,20
M. A.	0,100	0,078	0,070	0,071	0,146	0,180	0,210	0,320
Δ					0,034	0,030	0,110	

cm ³ U(SO ⁴) ² m/20	17,20	17,40	17,60	17,80	18,00
M. A.	0,320	0,435	0,502	0,585	0,675
Δ	0,115	0,067	0,083	0,090	

Point d'équivalence observé	17,30 cm ³
Théorie	17,42 cm ³
Fluor employé	97,80 mgr.
Fluor trouvé	97,13 mgr.

2° SODIUM.

Il était à craindre que de grandes quantités de sel de sodium pourraient fausser les résultats par suite de la formation du sel Na²UF⁶. En opérant avec une quantité suffisante de sulfanilate de potassium, le cation sodium n'influe pas les résultats.

Exemple: (voir figure 11).

5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 (f=1,0295) (=97,80 mgr. F') sont dilués à 25 cm³ et additionnés de 150 cm³ de sulfanilate de potassium n/2, de quelques grammes d'acide sulfanilique solide, et de 5 gr. de chlorure de sodium. On a titré avec une solution de U(SO⁴)² m/20 (f=1,182).

cm ³ U(SO ⁴) ² m/20	5,00	10,00	15,00	16,00	16,60	16,80	17,00	17,20
M. A.	0,100	0,117	0,102	0,111	0,127	0,134	0,149	0,204
Δ					0,007	0,015	0,055	

cm ³ U(SO ⁴) ² m/20	17,20	17,40	17,60	17,80	18,00	18,20
M. A.	0,204	0,352	0,410	0,460	0,508	0,540
Δ	0,148	0,058	0,050	0,048	0,032	

Point d'équivalence observé	17,30 cm ³
Théorie	17,42 cm ³
Fluor employé	97,80 mgr.
Fluor trouvé	97,13 mgr.

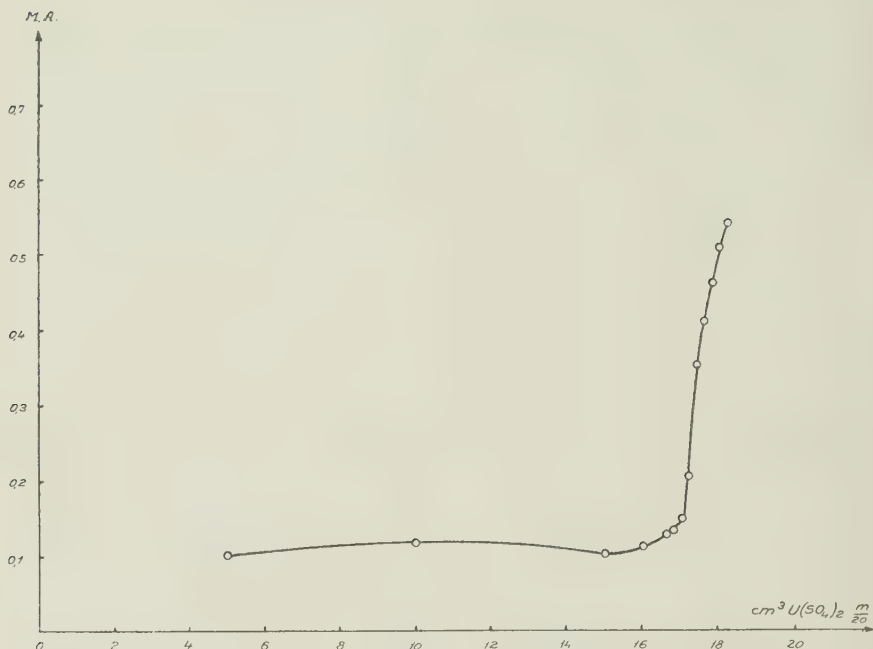


Figure 11

3° AMMONIUM.

Le cation NH_4^+ réagit exactement comme le cation K^+ ; il ne gêne donc nullement.

4° ZINC.

Même de grandes quantités de sulfate de zinc n'influent pas les résultats.

Exemple: 5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 ($f=1,022$) ($=97,09$ mgr. F') sont additionnés d'environ 2 gr. de sulfate de zinc cristallisé, et de 150 cm³ de sulfanilate de potassium n/2.

On ajoute encore 1—2 gr. d'acide sulfanilique cristallisé et on titre avec $\text{U}(\text{SO}_4)^2$ m/20 ($f=1,249$).

cm³ $\text{U}(\text{SO}_4)^2$ m/20 15,50 15,70 15,90 16,00 16,10 16,20 16,30 16,50 18,00

M. A. 0,098 0,100 0,115 0,182 0,239 0,375 0,420 0,455 0,542

Δ 0,067 0,057 0,136 0,045

Point d'équivalence observé 16,15 cm³

Théorie 16,36 cm³

Fluor employé 97,09 mgr.

Fluor trouvé 95,81 mgr.

5° CADMIUM.

Les résultats obtenus en présence de sulfate de cadmium sont tout aussi bons que ceux des titrages des solutions exemptes de cadmium.

Exemple: 5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 (f=1,022) (=97,09 mgr. F') sont dilués par 100 cm³ d'eau contenant environ 150 mgr. de Cd⁺⁺, et additionnés de 60 cm³ de sulfanilate de potassium n/2. On ajoute encore quelques grammes d'acide sulfanilique cristallisé et titre avec une solution de sulfate d'uranium U(SO⁴)₂ m/20 (f = 1,249).

cm ³ U(SO ⁴) ₂ m/20	15,50	15,70	15,90	16,10	16,20	16,30	16,40	16,50
M. A.	0,099	0,106	0,113	0,145	0,169	0,192	0,229	0,300
Δ					0,024	0,023	0,037	0,071

cm ³ U(SO ⁴) ₂ m/20	16,50	16,60	16,70	16,80
M. A.	0,300	0,421	0,496	0,538
Δ		0,121	0,075	0,042

Point d'équivalence observé	16,55 cm ³
Théorie	16,36 cm ³
Fluor trouvé	98,19 mgr.
Fluor employé	97,09 mgr.

Le fait, que le Cd⁺⁺ ne gêne pas le titrage du fluor, présente un intérêt particulier. Au lieu de préparer la liqueur de U(SO⁴)₂ m/20 comme nous l'avons exposé page 45, on peut obtenir une solution de sulfate d'uranium tétravalent en laissant passer une solution sulfurique de sulfate d'uranyle à travers le réducteur de Jones rempli de cadmium.

Ce procédé est surtout recommandable quand on a un seul dosage de fluor à faire et que l'on veut se dispenser du montage de l'appareil décrit plus haut (figure 5). Il suffit de remplir une burette avec cette solution réduite et de déterminer le facteur au moyen du permanganate. On emploie ensuite le reste de la solution dans la burette pour le dosage du fluor.

On peut opérer de la façon suivante:

24 gr. de sulfate d'uranyle cristallisé sont dissous dans un litre d'eau et additionnés de 10 cm³ d'acide sulfurique concentré. On réduit cette solution par le passage à travers une couche de cadmium métallique d'une épaisseur de 4 cm (tube de Jones).

La solution est versée dans une burette et on titre $t \text{ cm}^3$ de $\text{KMnO}_4 \text{ n}/10$, dilué par de l'acide sulfurique à 10%, jusqu'à disparition de la coloration rose.

Si les $t \text{ cm}^3$ de permanganate exigent $a \text{ cm}^3$ de $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ et le dosage du fluor consomme $b \text{ cm}^3$ de $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, la teneur en F' se calcule par l'expression:

$$\text{mgr. F'} = 4,75 \cdot \frac{b}{a} \cdot t \cdot f \cdot \text{KMnO}_4$$

6. FER.

Il va sans dire que le titrage uranométrique du fluor ne peut être exécuté en présence de sels de fer, que si le fer s'y trouve à l'état de cation ferreux, car les sels d'uranium tétravalent réduisent les cations ferriques. Le dosage du fluor en présence de fer est effectué de la façon suivante:

La solution est acidifiée par de l'acide sulfurique et réduite dans le réducteur de Jones. On la recueille dans le ballon de titrage contenant du gaz carbonique et la titre après addition de sulfanilate de potassium $\text{n}/2$.

Exemple: $5,00 \text{ cm}^3$ d'une solution de $\text{KF n}/1$ ($f = 1,030$) ($= 97,85 \text{ mgr. F'}$) + 1 gr. de sulfate ferreux, sont additionnés de 150 cm^3 de sulfanilate de potassium et de quelques grammes d'acide sulfanilique cristallisé, et titrés par une solution de $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$ ($f = 1,177$).

$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$	5,00	10,00	15,00	16,00	16,60	16,80	17,00	17,20
M. A.	0,200	0,158	0,078	0,080	0,091	0,100	0,109	0,202
Δ						0,009	0,009	0,093
$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$	17,20	17,40	17,60	17,80	18,00			
M. A.	0,202	0,270	0,400	0,463	0,512			
Δ		0,068	0,130	0,063	0,049			

Point d'équivalence observé	$17,50 \text{ cm}^3$
Théorie	$17,50 \text{ cm}^3$
Fluor employé	97,85 mgr.
Fluor trouvé	97,85 mgr.

7. ALUMINIUM.

Nos essais ont montré que le titrage du fluor à côté de l'aluminium est impossible, car le cation aluminium donne avec le

fluorure l'anion complexe AlF_6''' que l'uranium n'arrive pas à détruire.

Exemple: 5,00 cm^3 d'une solution de KF n/1 ($f=1,030$) ($=97,85 \text{ mgr.F}''$) sont additionnés de 20 cm^3 d'une solution de sulfate d'aluminium contenant environ 400 mgr. de Al''' . On ajoute alors 150 cm^3 de sulfanilate de potassium n/2, quelques grammes d'acide sulfanilique cristallisé, et titre avec une solution de $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$ ($f=1,177$).

$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m}/20$ 0,00 2,00 5,00 15,00 16,00

M. A. 0,100 0,505 0,555 0,545 0,547

$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}_4)_2 \text{ m } 20$ 16,60 17,00 17,20 17,40 18,00

M. A. 0,547 0,550 0,548 0,548 0,553



Figure 12

La courbe de titrage a une forme toute différente que les courbes habituelles et ne permet pas de reconnaître le point d'équivalence. Nous donnons dans la figure 12 deux titrages d'environ 100 mgr. de fluor, le premier fait en absence de Al''' , le deuxième en présence de 400 mgr. de Al''' (exemple ci-dessus).

Il était donc nécessaire d'essayer la séparation de l'aluminium d'avec le fluor avant le titrage.

Les procédés suivants ont été examinés:

1. précipitation de $\text{Al}(\text{OH})^3$ par NH^3
2. précipitation de AlPO^4 par $\text{H}^3\text{PO}^4 + \text{NH}^3$
3. précipitation de la laque d'aluminium avec l'oxine (8-oxyquinoléine).

Les expériences n'ont pas donné satisfaction, les précipités retenant toujours d'importantes quantités de fluor.

Nous ne voyons donc pas d'autres possibilités de doser le fluorure accompagné de l'aluminium que par transformation du fluor en fluorure de silicium (Méthode de Wöhler-Fresenius-Treadwell).

H. Dosage du fluor à côté de la silice et dans les fluosilicates.

a) Dosage du fluor dans une solution contenant du silicate alcalin.

Nous avons observé que la solution alcaline convenablement traitée par l'acide sulfanilique et le sulfanilate, peut être titrée par le sulfate d'uranium $\text{U}(\text{SO}^4)^2$ sans difficulté.

Il est recommandable de titrer lentement dès le début parce que l'acidité de la solution tampon est à la limite de la formation du fluosilicate.

Exemples :

1. — 5,00 cm^3 d'une solution de KF n/1 ($f = 1,030$) (= 97,85 mgr. F') sont dilués avec 5 cm^3 d'une solution de silicate de sodium contenant 0,0249 gr. de SiO_2 . On additionne alors 150 cm^3 de sulfanilate de potassium n/2 et quelques grammes d'acide sulfanilique cristallisé. Le titrage s'effectue avec une solution de $\text{U}(\text{SO}^4)^2$ m/20 ($f = 1,177$).

$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}^4)^2 \text{ m/20}$	5,00	9,60	12,00	14,00	15,00	16,00
M. A.	0,100	0,198	0,238	0,258	0,264	0,257

$\text{cm}^3 \text{ U}(\text{SO}^4)^2 \text{ m/20}$	17,00	17,20	17,40	17,60	17,80
M. A.	0,298	0,328	0,600	0,683	0,735
Δ	0,030	0,272	0,083	0,052	

Point d'équivalence observé	17,30 cm ³
Théorie	17,50 cm ³
Fluor employé	97,85 mgr.
Fluor trouvé	96,72 mgr.

2. — 5,00 cm³ d'une solution de KF n/1 ($f = 1,030$) (=97,85 mgr. F') sont dilués avec 25 cm³ d'une solution de silicate de sodium contenant 0,3114 gr. de SiO₂. On additionne alors 150 cm³ de sulfanilate de potassium n/2 et quelques grammes d'acide sulfanilique cristallisé. Le titrage est effectué avec une solution de U(SO₄)₂ m/20 ($f = 1,177$).

cm³ U(SO₄)₂ m/20 16,00 16,60 16,80 17,00 17,20 17,40 17,60 17,80 18,00

M. A. 0,162 0,170 0,172 0,181 0,218 0,500 0,580 0,610 0,630

Δ 0,002 0,009 0,037 0,282 0,080 0,030 0,020

Point d'équivalence observé	17,30 cm ³
Théorie	17,50 cm ³
Fluor employé	97,85 mgr.
Fluor trouvé	96,72 mgr.

b) Dosage du fluor dans les fluosilicates alcalins.

Le titrage direct, sans décomposition préalable du fluosilicate, est impossible. On observe dès le début du titrage une forte montée de la courbe de potentiel.

Par contre, si l'on traite les fluosilicates d'abord par de la potasse en excès, en chauffant, on trouve de bons résultats par addition d'acide sulfanilique et de sulfanilate de potassium, suivi du titrage au sulfate uraneux.

Exemples : Les essais ont été effectués avec un fluosilicate de potassium pur préparé par l'action de l'acide fluosilicique pur sur du chlorure de potassium.

1. — 0,2086 gr. de K²SiF₆ sont décomposés à chaud par de la potasse caustique en excès; après dilution avec 50 cm³ d'eau, on additionne 150 cm³ de sulfanilate de potassium et quelques grammes d'acide sulfanilique cristallisé. On titre avec la solution de U(SO₄)₂ m/20 ($f = 1,166$).

Point d'équivalence observé	19,10 cm ³
Donc % K ² SiF ₆ trouvé	98,21.

2. — 0,1693 gr. de K^2SiF^6 sont traités de la même façon, et titrés avec la même solution de $U(SO^4)^2$ m/20 ($f = 1,166$).

Point d'équivalence observé 15,80 cm^3

Donc % K^2SiF^6 trouvé 99,87.

3. — 0,2351 gr. de K^2SiF^6 sont traités comme dans les deux essais ci-dessus et titrés avec la solution de sulfate uraneux $U(SO^4)^2$ m/20 ($f = 1,157$).

Point d'équivalence observé 21,90 cm^3

Donc % K^2SiF^6 trouvé..... 98,91.

I. Dosage du fluor dans le fluorure de calcium.

Le fluorure de calcium ne peut pas être titré par notre procédé, même quand il est fraîchement préparé par addition d'un sel de calcium à une solution de fluorure alcalin.

Nous avons pensé qu'on pourrait éventuellement transformer le fluorure de calcium en oxalate de calcium par addition d'un oxalate soluble. Mais les essais de titrage du fluor à côté de l'anion oxalate n'ont donné que des résultats négatifs.

La détermination du fluor en présence de calcium exige donc également la transformation en fluorure de silicium.

K. Dosage du fluor à coté du phosphate.

Le cation uraneux donne un phosphate uraneux peu soluble. Le dosage direct du fluor à côté du phosphate ne pourrait s'effectuer que si la différence de solubilité entre le KUF^5 et le phosphate uraneux était suffisamment grande pour que les deux réactions ne se passent pas simultanément.

Les essais de titrage ont conduit à des résultats négatifs.

Il est facile de séparer quantitativement le fluor d'avec le phosphate en ajoutant à la solution acide du nitrate d'argent en excès et en neutralisant soigneusement par de la potasse jusqu'au commencement de précipitation de l'oxyde d'argent. On filtre du phosphate triargentique précipité et on traite le filtrat par du chlorure de potassium pour précipiter l'excès d'argent. On filtre de nouveau et titre comme d'habitude.

Exemple: 5,00 cm^3 d'une solution de KF n/1 ($f = 1,030$) (= 97,85 mgr. F') contenant 0,03876 gr. de P^2O^5 , sont traités comme

cm ³ U(SO ⁴) ₂	m/20	5,00	10,00	15,00	16,00	16,60	16,80	17,00	17,20
--	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

cm³ U(SO₄)₂ m/20 17,20 17,40 17,60 17,80

Δ	0,078	0,018	0,012
----------	-------	-------	-------

F' employé	F' trouvé par potentiométrie	Poids du KUF ⁵		F' trouvé par gravimétrie
		trouvé	théorie	
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
0,0978	0,09825	0,3768	0,3833	0,0962
0,0978	—	0,3693	0,3833	0,0942
0,0978	0,09713	0,3837	0,3833	0,0979
0,0978	0,09937	0,3984	0,3833	0,1017

Tableau N° 18

Essais de préparation de l'oxyfluorure d'uranium hexavalent UOF^4

Quand on traite l'oxyde d'uranium hexavalent UO^3 par des acides, on n'obtient que la substitution d'un seul atome d'oxygène et il se forme des sels d'uranyle qui, même par un grand excès d'acide, ne subissent aucune transformation.

On ne connaît donc pas les réactions:



Le seul composé connu de la série UX^6 est le fluorure d'uranium hexavalent UF^6 préparé par Ruff et Heinzelmann (27). Ils l'ont obtenu par différentes réactions en milieu rigoureusement anhydre.

Aucun dérivé de la série UOX^4 n'a été préparé jusqu'à présent.

Etant donné l'existence des deux composés UF^6 et UO^2F^2 , nous avons pensé qu'il pourrait exister aussi l'oxyfluorure d'uranium hexavalent UOF^4 . Une possibilité de l'obtenir nous semblait être l'action de l'oxygène sur le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 anhydre.

Nous avons effectué l'essai suivant:

Le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 , préparé par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde d'uranium UO^2 , est placé dans une nacelle en platine et séché par chauffage dans un courant de gaz carbonique sec. On remplace le gaz carbonique par l'oxygène pur et sec et continue à chauffer. On observe une réaction: le produit initialement vert devient jaune très clair. En même temps il se forme un sublimé blanc très volatil. L'analyse du résidu a montré qu'il est composé du fluorure d'uranyle UO^2F^2 . La partie volatile contient de l'uranium et du fluor: elle sort partiellement du tube avec l'excès d'oxygène à cause de sa grande volatilité. Une condensation complète était impossible. En comparant le poids du fluorure d'uranyle UO^2F^2 formé avec

le poids du fluorure d'uranium UF^4 employé, nous avons trouvé que 1/3 à 1/2 de l'uranium employé restait dans la nacelle à l'état de fluorure d'uranyle. Nous croyons donc que la réaction principale est la suivante:



et que le UOF^4 ne se forme pas.

La partie volatile sublime à une température inférieure à 80° . Elle fume à l'air et s'abîme rapidement à l'air humide. Le verre est fortement attaqué.

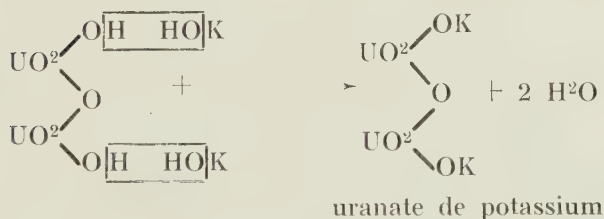
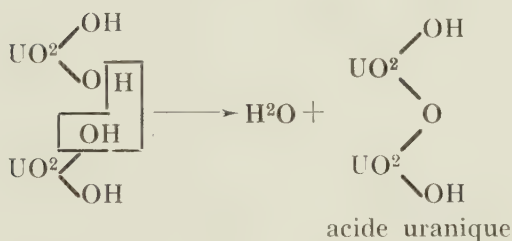
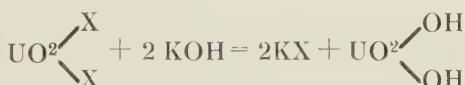
Toutes ces propriétés concordent avec celles du UF^6 décrit par Ruff et Heinzelmänn.

Nous avons essayé d'identifier le UF^6 par l'analyse du sublimé. Les résultats ne concordaient pas avec la formule UF^6 et variaient considérablement d'une opération à l'autre. Cet insuccès est dû aux réactions entre le UF^6 et le verre. En effet, on constate toujours une forte corrosion du verre aux endroits où le UF^6 s'est déposé. Ne disposant pas d'un tube en platine, nous étions obligés de renoncer à une étude plus approfondie de cette réaction.

Etude des uranates alcalins.

Nos connaissances sur les uranates alcalins sont très incomplètes. On ne trouve dans la littérature qu'un nombre très restreint de travaux sur ces composés. Il n'existe pas d'études récentes concernant ces produits.

On admet couramment que l'action des hydroxydes alcalins sur les sels d'uranyle s'effectue en plusieurs phases (28).



En réalité les recherches existantes ne permettent pas de conclure à ce mécanisme. Il sera donc important de faire une étude approfondie du système



Pour connaître les réactions qui se produisent par l'action de la potasse caustique sur les sels d'uranyle, nous avons exécuté une série de titrages conductométriques du nitrate d'uranyle par de la potasse.

Comme nous le montrerons plus loin, la composition des précipités varie suivant le mode opératoire. Nous avons constaté que l'hydroxyde d'uranyle ne se forme jamais et que les précipités renferment généralement une quantité de potassium inférieure à celle qui correspond à la formule $K^2U^2O_7$.

L'analyse des précipités présente des difficultés particulières, car il n'est pas possible de séparer entièrement le précipité de la solution-mère. Ces précipités sont toujours amorphes et à peine filtrables. La séparation en lavant par décantation ne peut pas être envisagée parce que l'eau de lavage pourrait provoquer l'hydrolyse des uranates.

A. Appareil pour le titrage conductométrique.

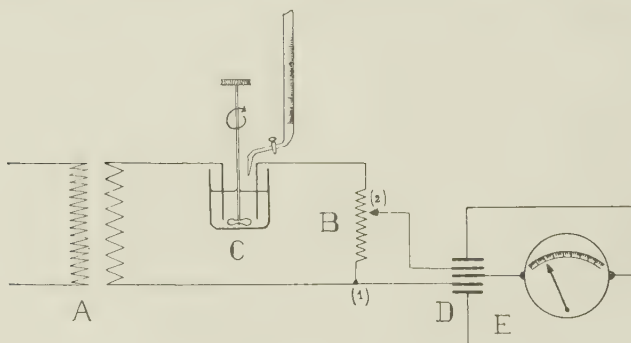


Figure 13

Le courant alternatif de 220 volts est transformé dans le transformateur de sonnerie A à 12 volts. Le courant secondaire traverse une résistance réglable B de 10 ohms et la cellule de titrage C composée d'un becher de 100 à 250 cm³ et de deux fils de platine platiné (diamètre = 1 mm; longueur = 15 mm; distance entre les fils = 30 mm).

La conductibilité de la solution dans C peut être mesurée par la détermination du potentiel (ΔE) entre les points (1) et (2) de la résistance B.

Pour mesurer ΔE , il suffit de redresser le courant alternatif par le redresseur au sélénium D et de déterminer la déviation du millivoltmètre E.

ΔE varie proportionnellement avec l'intensité du courant qui passe par la résistance B et la cellule de titrage C.

$$\Delta E = \text{prop. } i.$$

Si l'on choisit la résistance de la cellule de titrage C (R_C) très grande par rapport aux résistances du transformateur A (R_A) et du rhéostat B (R_B), on a :

$$12 \text{ volts} = i (R_A + R_B + R_C) = \text{env. } i R_C$$

Il résulte pour la conductibilité de la solution titrée :

$$\Lambda = \frac{1}{R_C} = \frac{i}{12} = \text{prop. } \Delta E$$

Pour obtenir la courbe du titrage conductométrique, il suffit donc de porter dans le diagramme la déviation de l'aiguille du millivoltmètre en fonction de la quantité de réactif ajouté.

Il faut cependant mentionner que la résistance du redresseur au sélénium varie avec l'intensité du courant qui y passe, ce qui provoque une déformation de la courbe de titrage, et au lieu d'obtenir des lignes droites pour les différentes phases du titrage, on obtient des lignes courbées. On peut corriger cet effet en marquant comme ordonnées la racine carrée de ΔE .

La figure 14 donne les courbes de titrage de NaOH n/10 par HCl n/10.

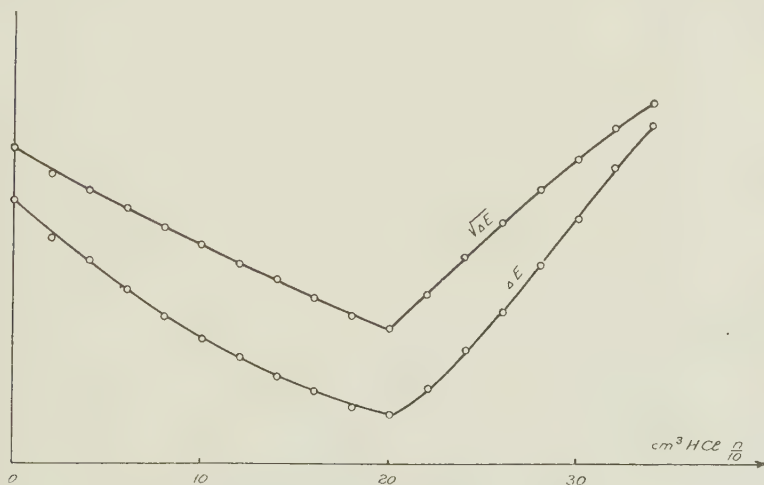


Figure 14.

Ajoutons qu'il est recommandable de régler la position du curseur de la résistance B de façon à obtenir une forte déviation de l'aiguille au début du titrage.

B. Analyse chimique des précipités et des solutions.

On abandonne la solution titrée pendant au moins 12 heures et décante soigneusement une quantité aussi grande que possible de la solution claire. On dose dans cette solution l'alcalinité et le cation potassium, éventuellement aussi le cation UO_2^{2+} .

Le becher, dont on connaît la tare, est pesé avec le précipité et le reste de la solution. On dose le potassium et l'uranium dans la masse contenue dans le becher et l'on déduit des quantités de potassium et d'uranium trouvées celles qui correspondent à la solution mère retenue par le précipité; on apprend ainsi la composition du précipité.

Il est important de contrôler les résultats en faisant le bilan de l'alcali et du potassium employés.

a) **Solution décantée.**

1° L'alcali est titré par l'acide chlorhydrique $n/10$, en utilisant le méthylorange comme indicateur.

2° Le potassium est dosé à l'état de sulfate de potassium par évaporation avec l'acide sulfurique, ou sous forme de perchlorate de potassium.

b) **Précipité avec eaux-mères.**

On dissout dans un peu d'acide chlorhydrique, ajoute de l'eau et précipite l'uranium à chaud par addition d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammonium. On filtre, lave et calcine le précipité pour transformer le sulfure en oxyde. On le dissout dans l'acide sulfurique, réduit par le cadmium métallique et titre avec le permanganate $n/10$.

Le filtrat du sulfure d'uranyle est évaporé avec l'acide sulfurique; on chasse les sels ammoniacaux et pèse le sulfate de potassium.

Dans quelques essais, nous avons déterminé le potassium contenu dans le précipité par la transformation des sels en sulfates ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4$). La teneur en UO_2SO_4 étant connue, on apprend le poids du sulfate de potassium par différence.

C. Exemple numérique.

20,00 cm³ d'une solution de nitrate d'uranyle dixième molaire ($f=0,9942$) sont dilués par 150 cm³ d'eau et titrés lentement à froid par 15,00 cm³ de potasse n/2 ($f=0,9987$).

a) Titrage conductométrique.

Les résultats du titrage conductométrique sont donnés dans le tableau No 19 et la figure 15.

cm ³ KOH n/2 ajoutés	M. V.
0,00	105
1,00	100
2,00	100
3,00	105
4,00	110
5,05	119
6,08	123
7,16	133
8,04	141
9,08	148
9,97	153
11,11	199
12,00	250
13,00	315
14,00	388
15,00	468

Tableau No 19

La brisure de la courbe de conductibilité est observée pour un volume de $10,3 \pm 0,1$ cm³.

En admettant que cette brisure indique le moment à partir duquel la potasse ajoutée n'entre plus en réaction, on calcule la composition du précipité de la façon suivante:

20,00 cm³ de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ m/10 ($f=0,9942$) renferment:

$$\frac{20}{10} \cdot 0,9942 = 1,9884 \text{ millimols } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2.$$

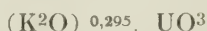
10,30 cm³ de KOH n/2 (f=0,9987) renferment:

$$\frac{10,30}{2} \cdot 0,9987 = 5,15 \text{ millimols KOH.}$$

De cette potasse, il y a 2.1,9884 millimols KOH qui sont transformés en KNO³. Il reste donc 5,15—3,977=1,173 millimols KOH qui précipitent avec l'uranium sous forme d'uranate de potassium. Il y a donc dans le précipité pour

$$1 \text{ millimol U} \longrightarrow \frac{1,173}{1,9884} = 0,59 \text{ millimol KOH.}$$

Ce résultat conduirait à la formule suivante pour l'uranate de potassium (sans tenir compte de l'eau combinée avec cet uranate)



ce qui correspondrait à peu près à 3 K₂O . 10 UO₃ ou K⁶U¹⁰O³³.

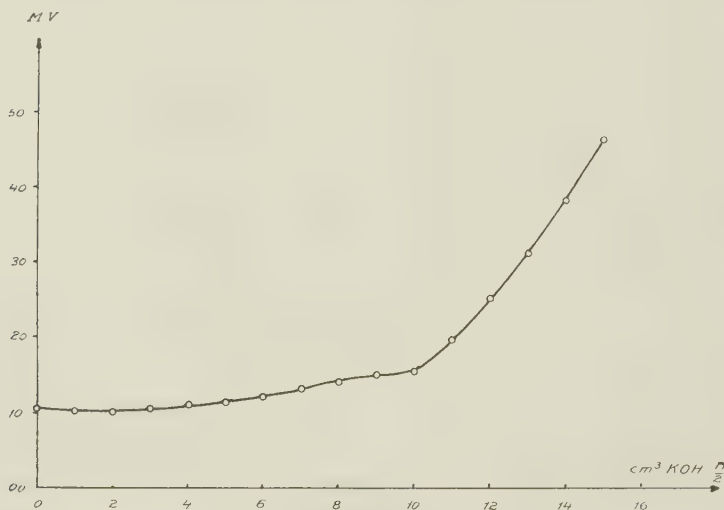


Figure 15

b) Dosage de la potasse libre dans la solution finale.

20,00 cm³ de la solution finale claire décantée, titrés immédiatement après la réaction, nécessitent pour la neutralisation (indicateur méthylorange) 2,33 cm³ HCl n/10 (f=0,9995). La composition de la solution surnageante change après un certain temps. Après un repos de 12 heures, on a de nouveau agité et laissé décanter. L'analyse donnait alors pour 20 cm³ de la solution claire: 2,15 cm³ HCl n/10 (f=0,9995).

Ceci prouve que le virage conductométrique ne permet pas d'établir la formule de l'uranate de potassium, car le précipité n'est pas en équilibre avec la solution pendant le titrage.

La détermination de la potasse restant en solution conduit également à une formule pour l'uranate de potassium précipité. Le calcul se fait de la manière suivante:

Le volume final de la solution étant 185 cm³, on trouve qu'elle renferme:

$$\frac{2,15 \cdot 0,9995 \cdot 185}{10 \cdot 20} = 1,988 \text{ millimols KOH.}$$

On a employé

$$\frac{15,00 \cdot 0,9987}{2} = 7,49 \text{ millimols KOH.}$$

Les 1,9884 millimols de UO₂(NO₃)₂ ont donc absorbé

$$7,49 - 1,988 = 5,502 \text{ millimols KOH}$$

dont 3,977 ont été transformés en KNO₃.

Le précipité renferme par conséquent

$$5,502 - 3,997 = 1,505 \text{ millimols KOH}$$

Le rapport K : U dans le précipité est donc:

$$\frac{1,505}{1,9884} = 0,76$$

Il s'ensuit que la formule de l'uranate de potassium est



Cette composition correspond assez exactement à



c) Analyse du précipité.

Le précipité décanté de la solution claire pèse 15,91 gr. Il est accompagné d'une grande quantité de solution qui, elle aussi, renferme du potassium. Le poids approximatif du précipité seul est d'environ 0,66 gr. (2 millimols UO₃ = 0,572 gr. + env. 1 millimol K₂O = 0,094 gr.). La solution-mère accompagnant le précipité pèse donc 15,91 — 0,66 = 15,25 gr.

L'évaporation de 50 cm³ de la solution claire, additionnée d'acide sulfurique, a donné 0,1445 gr. de sulfate de potassium.

15,25 gr. de la solution correspondent alors à 0,0442 gr. de sulfate de potassium.

Le précipité décanté a été dissous dans l'acide sulfurique et évaporé à sec. Le poids des sulfates ($K^2SO^4 + UO^2SO^4$) était de 0,9103 gr. Pour trouver la quantité de sulfate de potassium qui correspond au potassium contenu dans l'uranate, on doit déduire de 0,9103 gr. le poids du sulfate de potassium provenant de l'eau-mère (0,0442 gr.) et le poids du sulfate d'uranyle qui correspond au nitrate d'uranyle employé (0,728 gr.). On obtient donc $0,9103 - 0,0442 - 0,728 = 0,138$ gr. K^2SO^4 soit

0,792 millimols K^2SO^4 ou

1,584 milli-équivalents de potassium

qui sont combinés à 1,9884 millimols d'uranium.

Le rapport K : U dans le précipité est par conséquent

$$\frac{1,584}{1,9884} = 0,797$$

Il conduit à la formule

$(K^2O)^{0,398} \cdot UO^3$ correspondant à

3 $K^2O \cdot 8 UO^3$ (rapport K : U = 0,75) ou

2 $K^2O \cdot 5 UO^3$ (rapport K : U = 0,80).

D. Résultats.

Dans les exemples suivants, nous avons calculé la composition du précipité d'une façon analogue.

Nous donnons dans le tableau N° 20 les valeurs expérimentales et les rapports K : U qui en résultent.

Les colonnes dans ce tableau indiquent successivement:

- I. Composition de la solution à titrer.
- II. Liqueur titrée employée.
- III. Virage conductométrique.
- IV. cm^3 de HCl n/10 nécessaires pour neutraliser la potasse libre dans la solution finale.
- V. Teneur en K de la solution finale, exprimée en gr. K^2SO^4 .
- VI. cm^3 de $KMnO^4$ n/10 nécessaires pour titrer l'uranium dans la solution finale.

- VII. Teneur en K^+ du précipité accompagné de ses eaux-mères, exprimée en gr. K_2SO_4 .
- VIII. cm^3 de $KMnO_4$ n/10 nécessaires pour titrer l'uranium dans le précipité accompagné de ses eaux-mères.
- IX. Poids de l'eau-mère en gr.
- X. Rapport $K : U$ déduit du titrage conductométrique.
- XI. Rapport $K : U$ déduit du dosage de l'alcali libre dans la solution.
- XII. Rapport $K : U$ déduit de l'analyse du précipité.
- XIII. Observations.
-

L'essai 2 a été fait dans les mêmes conditions que l'essai 1. Dans l'essai 3, la solution finale obtenue par titrage à froid a été chauffée au bain-marie pendant 4 heures, tandis que l'essai suivant (4) donne le titrage fait à chaud.

L'essai 5 est exécuté avec les mêmes proportions que 1 et 2, mais la solution de nitrate d'uranyle est introduite dans la potasse. Dans les essais 6 et 7, on a opéré avec une plus grande dilution. 8 et 9 correspondent à des précipitations de l'uranate de potassium en milieu fortement basique, en présence d'un grand excès de potasse.

Dans les essais 10, 11 et 12, la quantité de KOH ne suffit pas pour précipiter tout l'uranium et la solution finale reste légèrement acide. Le groupe des essais 13, 14 et 15 donne la composition des précipités obtenus par l'addition de peu de KOH à la solution de $UO_2(NO_3)_2$ suivie du chauffage au bain-marie pendant 20 à 24 heures. Nous remarquons que ces précipités sont très denses. Dans ces exemples, nous avons séparé le précipité et la solution par filtration suivie d'un lavage par très peu d'eau.

No	I		II	III	IV
	cm ³ de la solution employée	dilué avec cm ³ H ₂ O	titré avec cm ³		
1	20,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	150	15,00 KOH $\frac{n}{2}$	10,3	19,88
2	20,00 " "	150	15,00 " "	10,35	19,92
3	20,00 " "	150	16,00 " "	10,3	24,33
4	20,00 " "	150	15,00 " "	—	21,12
5	15,00 KOH $\frac{n}{2}$	150	20,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	—	19,14
6	4,00 " "	150	6,00 " "	—	—
7	4,00 " "	150	6,00 " "	—	—
8	50,00 KOH $\frac{n}{1}$	0,00	20,00 " "	—	—
9	50,00 " "	0,00	20,00 " "	—	462,0
10	20,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	150	7,96 KOH $\frac{n}{2}$	—	—
11	40,00 " "	150	14,00 " "	—	—
12	15,00 KOH $\frac{n}{2}$	150	42,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	25,00	—
13	20,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	150	8,00 KOH $\frac{n}{2}$	—	—
14	20,00 " "	150	6,00 " "	—	—
15	20,00 " "	150	4,00 " "	—	—
16	20,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	150	15,00 NaOH $\frac{n}{2}$	10,2	21,15
17	15,00 NaOH $\frac{n}{2}$	150	20,00 UO ²⁺ $\frac{m}{10}$	—	19,15

N ^o	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
1	0,5346	—	0,1823	—	15,25	0,59	0,77	0,797	à chaud
2	0,5217	—	0,1800	—	19,13	0,60	0,766	0,727	
3	0,5717	—	0,1869	—	18,09	0,59	0,794	0,759	
4	0,5352	—	0,1106	—	1,12	—	0,706	0,640	
5	0,5387	—	0,1869	—	16,02	—	0,805	0,810	
6	0,1362	—	0,0452	—	7,89	—	—	0,749	
7	0,1411	0,64	0,0466	11,65	10,18	—	—	0,740	à chaud
8	4,3512	0,00	0,5280	40,00	6,08	—	—	0,922	
9	4,3515	0,00	0,5499	39,50	6,42	—	(0,677)	0,941	
10	0,3103	8,24	0,0629	32,06	13,51	—	—	0,2875	
11	0,5547	31,54	0,0867	49,89	9,86	—	—	0,284	
12	0,6013	45,39	0,1061	42,90	19,26	(1,015)	—	0,298	
13	0,3052	6,46	0,0444	33,38	0,00	—	—	0,305	
14	0,2395	17,63	0,0271	22,34	0,00	—	—	0,279	
15	0,1667	33,04	0,0083	6,48	0,00	—	—	0,294	
16	0,4056	0,83	0,1514	39,25	22,36	—	0,718	0,700	
17	0,4360	—	0,1340	39,49	11,67	—	0,819	0,755	

E. Conclusions.

a) Composition des uranates alcalins.

Le titrage conductométrique ne permet pas de faire des conclusions parce que l'équilibre entre le précipité et la solution ne s'établit pas avec une vitesse suffisante. Le tableau N° 20 montre en effet que la composition du précipité varie pendant l'addition des réactifs.

Tous les essais qui donnent une solution finale alcaline (essais 1 à 9) conduisent à un rapport K : U compris entre les limites:

$$K : U = 0,640 : 1 \text{ et}$$

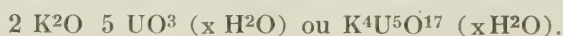
$$K : U = 0,941 : 1.$$

La plupart des valeurs sont voisines à 0,8. Il est particulièrement intéressant de voir que les opérations 1, 2 et 3 montrent un rapport un peu plus faible que 0,8; tandis que l'essai 5 donne une valeur dépassant légèrement 0,8. Il semble donc que les modes opératoires (nitrate d'uranyle titré par la potasse et la potasse titrée par le nitrate d'uranyle) donnent des précipités pour lesquels le rapport K : U tend vers la limite 0,8.

Dans le premier cas, il reste dans le précipité un peu d'uranate pauvre en potassium, formé au début du titrage.

Le deuxième cas (essai 5) conduit directement au précipité définitif.

La formule la plus probable pour l'uranate de potassium formé en milieu aqueux légèrement alcalin nous semble donc



Le titrage à chaud et la dilution par l'eau semblent favoriser l'hydrolyse de l'uranate de potassium (essais 3, 6 et 7).

Les opérations 8 et 9 ont fourni des précipités contenant pour 1 uranium moins de 1 potassium, malgré la grande quantité de potasse présente. Nous croyons que le précipité est le $K_4U_5O^{17}$ contenant une certaine quantité de potasse adsorbée.

Dans les conditions d'opération que nous avons appliquées, l'uranate de potassium



décrit par Stolba (29), ne se forme pas.

Contrairement à l'opinion courante, que l'addition de la potasse au nitrate d'uranyle donne d'abord l'hydroxyde d'uranyle qui se transforme ensuite par un excès de potasse en uranate de potassium, nous avons trouvé que, dès le début, il précipite un uranate de potassium, auquel nous attribuons la formule



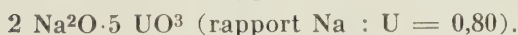
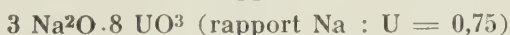
A cette substance correspond le rapport $\text{K} : \text{U} = 0,286 : 1$.

Tous nos précipités qui se trouvent en présence d'un excès de sels d'uranyle, présentent des rapports très voisins à celui ci-haut (minimum 0,279, maximum 0,298). Remarquons que ces valeurs sont obtenues également par titrage de la potasse par les sels d'uranyle, c'est-à-dire en passant par le stade



Les deux essais faits avec la soude (essais 16 et 17) montrent un comportement analogue aux dérivés potassiques. Le rapport $\text{Na} : \text{U}$ varie de 0,700 à 0,819.

Les formules suivantes entrent en ligne de compte:



Etant donné que le nombre d'essais n'est que de 2, nous n'avons pas tiré une conclusion plus précise.

b) L'existence d'un nitrate basique d'uranyle.

Nos expériences confirment la constatation de Jolibois et Bossuet (30) que l'addition d'hydroxyde alcalin au nitrate d'uranyle ne provoque pas, dès le début, une précipitation. En opérant à froid, il faut ajouter plus de 1 molécule-gramme de base par molécule-gramme de nitrate d'uranyle jusqu'à ce qu'on constate la formation d'un précipité. Ces auteurs ont conclu à l'existence d'un nitrate basique d'uranyle, auquel ils attribuent la formule $\text{UO}^2(\text{OH})(\text{NO}^3)$. Ce composé n'a pas été isolé.

Le tableau N° 21 donne la quantité de potasse par rapport à la quantité de nitrate d'uranyle que nous avons dû ajouter jusqu'au commencement de la précipitation.

D'après ces valeurs, on pourrait croire que le sel basique se forme d'après la réaction suivante:



Il est intéressant de connaître la forme sous laquelle l'uranium se trouve en solution dans le cas de la précipitation incomplète.

Essai No	Millimols KOH pour 1 millimol $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
1	1,560
2	1,634
3	1,648
10	1,648
11	1,562

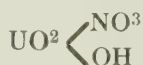
Tableau No 21

Dans l'essai N° 10, l'analyse du filtrat a conduit aux résultats suivants:

Le dosage du potassium a donné 0,3103 gr. K_2SO_4 , soit 3,560 millimols de potassium.

Le titrage de l'uranium exige 9,13 cm^3 KMnO_4 n/10 ($f=0,9023$), ce qui correspond à 0,412 millimol uranium.

D'autre part, la solution renferme 3,977 millimols de nitrate provenant du nitrate d'uranyle employé. On conclut que cette solution renferme 3,560 millimols de nitrate de potassium. Il reste donc 0,417 millimol d'anion nitrate combiné à 0,412 millimol de cation uranyle, c'est-à-dire l'uranium en solution se trouve à l'état de nitrate basique de la constitution:



Le calcul analogue correspondant à l'essai 11 fournit ce résultat:

La solution contient

6,36 millimols de potassium
1,578 millimols d'uranium
7,95 millimols d'anion nitrate.

Par conséquent la solution contient

6,36 millimols de nitrate de potassium et
1,59 millimols d'anion nitrate combiné à
1,578 millimols d'uranium,

Le rapport des deux dernières valeurs est encore presque exactement 1 : 1, ce qui confirme la conclusion de l'existence du nitrate basique formulé plus haut.

Comme le montrent les essais 13, 14 et 15, le nitrate basique subit une hydrolyse par chauffage, avec précipitation de l'uranate $K^2O \cdot 7 UO^3 (xH^2O)$.

L'examen de la solution provenant de l'hydrolyse permet de faire une conclusion importante au sujet de l'état moléculaire du nitrate basique.

En admettant que le nitrate basique fournit le cation monovalent $(UO^2OH)^{\cdot}$, la réaction suivante se produit: *)



La loi d'action de masse donne l'expression suivante:

$$\frac{(UO^{2\cdot\cdot})^9}{(UO^2OH^{\cdot})^{16} \cdot (K^{\cdot})^2} = k$$

et on conclut que l'augmentation de la concentration favorise l'hydrolyse. Mais nos expériences ont montré le contraire. Nous devons donc admettre une polymérisation du cation $(UO^2OH)^{\cdot}$ du sel basique.

La réaction doit être écrite de la façon suivante:



et

$$\frac{(UO^{2\cdot\cdot})^{9n}}{((UO^2OH^{\cdot})^n)^{16} \cdot (K^{\cdot})^{2n}} = k$$

Le tableau No 22 donne la composition des solutions hydrolysées à 100°.

On voit dans ce tableau que le rapport $\frac{NO^3}{U}$ diminue avec l'augmentation de la teneur en uranium dans la solution.

Ces essais permettent la détermination du coefficient n de l'équation ci-dessus.

*) $14 UO^2OH(NO^3) \longrightarrow 7 UO^2(NO^3)^2 + 7 UO^2(OH)^2$
 $7 UO^2(OH)^2 + 2 KNO^3 \longrightarrow K^2O \cdot 7 UO^3 + 2 HNO^3 + 6 H^2O$
 $2 HNO^3 + 2 UO^2OH(NO^3) \longrightarrow 2 UO^2(NO^3)^2 + 2 H^2O$

Essai No	millimols U en solution	millimols NO ³ · combinés à U	rapport NO ³ · / U	teneur en UO ² · en milli- mols U	teneur en UO ² OH· en milli- mols U	teneur en K· en milli- mols K·
13	0,323	0,470	1,455	a = 0,147	b = 0,176	c = 3,505
14	0,881	1,227	1,393	0,346	0,535	2,748
15	1,652	2,063	1,25	0,411	1,241	1,912

Tableau No 22

Les concentrations des corps entrant en réaction sont :

$$(UO^{2+}) = \frac{a}{v}$$

$$((UO^2OH)^n) = \frac{b}{n.v}$$

$$(K^+) = \frac{c}{v}$$

On a donc :

$$\frac{\left(\frac{a}{v}\right)^{9n}}{\left(\frac{b}{n.v}\right)^{16} \left(\frac{c}{v}\right)^{2n}} = k$$

Dans nos trois essais, v et n ne varient pas; par conséquent on a :

$$\frac{a^{9n}}{b^{16} \cdot c^{2n}} = \frac{k \cdot v^{9n}}{v^{16} + 2n \cdot n^{16}} = k'$$

$$\frac{a}{b^{\left(\frac{16}{9n}\right)} \cdot c^{\left(\frac{2}{9}\right)}} = \sqrt[9n]{k'} = k''$$

Il s'agit maintenant de voir pour quel n, la valeur de k'' reste sensiblement constante pour nos trois essais.

Le tableau No 23 indique la valeur de k'' pour différentes valeurs de n.

Essai No	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
	k'' =	k'' =	k'' =	k'' =	k'' =	k'' =
13	2,441	0,3211	0,3114	0,2407	0,2063	0,1861
14	0,8404	0,4819	0,4004	0,3630	0,3452	0,3327
15	0,2424	0,2937	0,3131	0,3233	0,3296	0,3338

Tableau No 23

La forte variation de k'' pour $n = 1$ dans les essais 13, 14 et 15 exclue l'existence du cation monovalent $(\text{UO}^2(\text{OH}))^+$. Le cation existant en solution doit être polymère du radical $\text{UO}^2(\text{OH})^+$. On voit dans le tableau No 23 que la meilleure concordance entre les valeurs pour k'' est obtenue pour $n = 3$. Nous croyons donc que le cation du nitrate basique d'uranyle est le trimère de $\text{UO}^2(\text{OH})^+$, c'est-à-dire



Annexe

Analyse des uranates de sodium commerciaux.

Il nous a paru intéressant de savoir la composition des uranates de sodium techniques. La méthode d'analyse que nous avons appliquée ne présente pas de particularités; nous retenons cependant que l'eau ne peut être déterminée par séchage à l'étuve à cause du dégagement d'acide carbonique qui se produit par chauffage. L'eau est dosée en chauffant l'échantillon dans un tube en verre dans un courant d'oxygène sec, et en absorbant la vapeur d'eau dans un tube taré contenant du chlorure de calcium anhydre (modèle employé pour l'analyse élémentaire des produits organiques).

Les produits que nous avons soumis à l'analyse nous ont été livrés par «l'Union Minière du Haut-Katanga».

a) Uranate de sodium jaune.

	I	II	moyenne
UO ₃	80,83%	81,26%	81,05%
Na ₂ O	3,85%	3,83%	3,84%
H ₂ O	10,52%	10,42%	10,47%
CO ₂	2,73%	2,73%	2,73%
Total:	97,93%	98,24%	98,09%

b) Uranate de sodium orangé.

	I	II	moyenne
UO ₃	78,59%	78,11%	78,35%
Na ₂ O	9,40%	9,28%	9,34%
H ₂ O	7,17%	7,32%	7,24%
CO ₂	2,80%	2,80%	2,80%
Total:	97,96%	97,51%	97,73%

RÉSUMÉ

1° Il a été montré que le sulfure d'uranium bivalent US d'Alibegoff n'existe pas et que, par conséquent, on ne connaît aucun composé de l'uranium dans lequel cet élément se trouve à la valence 2.

2° Un dispositif permettant de faire des réactions dans un milieu exempt de toute trace d'oxygène est décrit.

3° La réaction de l'oxygène avec le leuco-dérivé du carmin d'indigo est très sensible et permet de reconnaître, par l'apparition d'une coloration bleue, des traces d'oxygène. Le leuco-dérivé préparé par réduction du carmin d'indigo par le cadmium, se prête aussi comme liqueur absorbant l'oxygène dans l'analyse des gaz.

4° Plusieurs composés complexes du fluorure d'uranium tétravalent sont préparés et analysés. Ils appartiennent aux types M_1UF^5 et M_2UF^6 .

5° Une nouvelle méthode potentiométrique pour le dosage de l'anion fluorure est donnée; elle consiste à titrer l'anion fluorure par une solution de sulfate uraneux $U(SO^4)^2$ en présence d'un tampon approprié. L'influence des éléments étrangers sur ce titrage est examinée.

6° Le fluorure d'uranium tétravalent UF^4 , chauffé dans un courant d'oxygène, se transforme en fluorure d'uranyle UO^2F^2 et un composé volatil qui semble être le fluorure d'uranium hexavalent UF^6 . L'oxyfluorure d'uranium hexavalent UOF^4 n'a pas été obtenu.

7° Les réactions entre le nitrate d'uranyle et les hydroxydes alcalins sont étudiées. Il a été constaté qu'on n'obtient ni l'hydroxyde d'uranyle $UO^2(OH)^2$, ni les uranates $M^2U^2O^7$. La composition du précipité potassique en équilibre avec une solution contenant des sels d'uranyle, correspond à la formule $K^2U^7O^{22} (xH^2O)$, celle d'un précipité en contact avec une solution diluée de potasse est $K^4U^5O^{17} (xH^2O)$.

8° L'existence en solution d'un nitrate basique d'uranyle est confirmée. L'étude de l'hydrolyse de ce corps a montré que les ions du nitrate basique d'uranyle sont le trimère de $(UO^2OH \cdot)$, donc des ions $((UO^2)^3(OH)^3)^{\cdots}$.

9° La composition des uranates de sodium jaunes et orangés commerciaux est déterminée.

Bibliographie.

1. KLEMM et WERTH. — Z. anorg. Chem. 216 - 127 - 1934.
2. BLOMSTRAND. — J. prakt. Chem. 77 - 96 - 1859.
— J. prakt. Chem. 82 - 433 - 1861.
RICHE. — Ann. Chim. Phys. (3) - 50 - 5 - 1857.
DEFACQZ. — Thèses, Paris; Ann. Chim. Phys. (7) - 22 - 239 -
ROSCOE. — Ann. Chem. 162 - 349 - 1872.
1901.
3. ALIBEGOFF. — Ann. Chem. 233 - 117 - 1886.
4. SIEVERTS. — Z. anorg. Chem. 170 - 191 - 1928.
5. GIOLITTI et AGAMENNONE. — Atti Accad. Lincei. (5) - 14 -
I - 165 - 1905
6. PELIGOT. — Ann. Chim. Phys. (3) - 5 - 5 - 1842.
7. BOLTON. — On the fluorine compounds of Uranium, Berlin,
1866.
8. HERMANN. — Ueber einige Uranverbindungen, Göttingen,
1861.
9. BOLTON. — On the fluorine compounds of Uranium, Berlin,
1866.
10. — On the fluorine compounds of Uranium, Berlin,
1866.
11. — On the fluorine compounds of Uranium, Berlin,
1866.
- 11a. BAUR — Helv. Chim. Acta 1 - 186 - 1918
12. BERZELIUS. — Ann. Chim. Phys. (2) - 3 - 34 - 1816.
13. STARCK. — Z. anorg. Chem. 70 - 173 - 1911.
14. TRAVERS. — C. R. 173 - 714; 836 - 1921.
15. ROSE et FINKENER. — Handbuch der analytischen Chemie,
p. 570, 6^e édition, 1871.
16. GREEF. — Ber. 46 - 2511 - 1913; Titrimetrische Bestimmung
des Fluors; Thèses, Dresden, 1913.
17. TREADWELL et KOEHL. — Helv. Chim. Acta 8 - 500 - 1925.
Helv. Chim. Acta 9 - 470 - 1926.
18. DE BOER et BASART. — Z. anorg. Chem. 152 - 213 - 1926.
19. WILLARD et WINTER. — Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit 5 -
7 - 1933.
20. ALLEN et FURMAN. — J. Amer. Chem. Soc. 55 - 90 - 1933.
21. BEIN. — Z. anal. Chem. 26 - 733 - 1887.
22. PENFIELD. — Z. anal. Chem. 21 - 120 - 1882.
TREADWELL et KOCH. — Z. anal. Chem. 43 - 494 - 1904.
23. HERLEMONT et DELABRE. — C. R. 196 - 1502 - 1933.
24. MEYER et NACHOD. — Ann. Chem. 440 - 186 - 1924.

25. KNECHT et HIBBERT. — New Reduction methods in Volumetric analysis, p. 47, 1918.
 26. BERL, HERBERT et WAHLIG. — Die Chemische Fabrik, 45 - 445 - 1930.
Die Chemische Fabrik, 46 - 458 - 1930.
 27. RUFF et HEINZELMANN. — Ber. 42 - 492 - 1909.
Z. anorg. Chem. 72 - 63 - 1911.
 28. TREADWELL-BOLL. — Analyse Qualitative, 4^e édition, p. 144.
 29. STOLBA. — Z. anal. Chem. 3 - 71 - 1864.
 30. JOLIBOIS et BOSSUET. — C. R. 174 - 1625 - 1922.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Température et chaleur de sublimation du carbone.

Vue et approuvé :

Paris, le 14 Mars 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

S. CHARLÉTY

